UNIVERSITY OF HAWAII
LIBRARY
AUG 29 '51

BAND 123 JULI 1951 HEFT 1

KOLLOID ZEITSCHRIFT

ZEITSCHRIFT FÜR REINE UND ANGEWANDTE KOLLOIDWISSENSCHAFT

Organ für das Gesamtgebiet der wissenschaftlichen und technischen Kolloidchemie und Kolloidphysik

zur Zeit vereinigt mit den

KOLLOID-BEIHEFTEN

Herausgegeben von

LOTHAR HOCK
MARBURG/LAHN

F. HORST MÜLLER
MARBURG/LAHN

Patentteil: **J. REITSTÖTTER**, München

INHALT

Vorläufiges Programm der 2. wissenschaftlichen Arbeitstagung der Kolloid-Gesellschaft . . 1

Aus dem Physikalischen Institut der T. H. Graz

Jettmar, W. und F. C. Roesler, Zur „kapillaren Hydrodynamik" nach H. Jebsen-Marwedel (mit 1 Abb.) 2

Aus dem Institut für Physikalische Chemie und Kolloidchemie der Universität Köln

Wintgen, R. und L. Jürgen-Lohmann, Zum Mechanismus der Emulsionspolymerisation. IV. Die Emulsionspolymerisation von Chloropren mit Hilfe von Poly-Chloropren-Keimen 11

Peters, F. (Hagen/W.), Hohlraumsysteme I/2. Die stereometrische Struktur in Gegenwart und unter Ausschluß von Luft hergestellter Nitrozellulose-(Kolloidum-)Membranen (mit 8 Abb.) 16

Aus dem Institut für Leichtmetalle, Zagreb, und dem Laboratorium des Aluminiumwerkes Lozovac-Šibenik, Jugoslavien

Herrmann, E., I. Dvornik, O. Korelić und V. Matković, Kolloidchemische Probleme bei der Trennung des Rotschlamms von der Aluminatlösung im Rahmen des Bayer-Verfahrens (mit 10 Abb.) 22

Aus dem Massachusetts Institute of Technology, Cambridge, Mass. und dem Worcester Polytechnic Institute, Worcester, Mass.

Hauser, E. A., Das Fehlen der Naturphilosophie in unserer Erziehung 33

Wissenschaftliche Kurzberichte

Auerbach, R. (Neumünster/Holstein), Über elektrokinetische Quellungspotentiale (mit 3 Abb.) 37

Aus dem ehem. Institut für Ernährung und Verpflegungswissenschaften in Berlin-Dahlem

Kempf, H. Th. (Berlin) und J. Reitstötter (München), Zur Oberflächenspannung der Paraffine 38

Aus dem Laboratorium für therapeutische Chemie der Universität Brüssel, Belgien

Tomberg, V., Koagulationsstudien an Viskoselösungen (mit 1 Abb.) 39

Patentberichte

Kainer, F. (Heidelberg), Herstellung von Vinylestern 40

Tagungsberichte

Müller, F. H. (Marburg/L.), Bericht über das erweiterte makromolekulare Kolloquium am 1. und 2. Juni 1951 im Forschungsinstitut für makromolekulare Chemie Freiburg/Br. . . 52

Högel, G. (Frankfurt/M.), Bericht über die Tagung der Deutschen Glastechnischen Gesellschaft in Frankfurt am Main am 22. und 23. Mai 1951 53

Bücherbesprechungen 54

Referate 56

VERLAG VON DR. DIETRICH STEINKOPFF · DARMSTADT

V. 123
#1

Mitarbeiter-Bedingungen:

Manuskripte werden von den Herausgebern und dem Verlag entgegengenommen. Originalbeiträge, wissenschaftliche Kurzberichte und Tagungsberichte werden an Herrn **Prof. Dr. F. H. Müller, Marburg/Lahn, Calvinstr. 14,** Buchbesprechungen, Referate, Sammelreferate und sonstige redaktionelle Mitteilungen an Herrn **Prof. Dr. L. Hock, Krofdorf b. Gießen,** Patentberichte an Herrn **Prof. Dr. Dr. J. Reitstötter, München 15, Pettenkoferstr. 21** erbeten.

Die Manuskripte müssen gut leserlich und einseitig mit Schreibmaschine geschrieben sein. Die Herausgeber bitten die Autoren, den **Text** bei Originalarbeiten präzis und kurz abzufassen, eine Wiederholung von schon veröffentlichten Tatsachen zu vermeiden — es genügt meist in wenigen Worten an solche Tatbestände zu erinnern und die Orte zum Nachlesen zu zitieren — die Arbeit klar zu gliedern, Ergebnisse entweder in Abbildungen oder in Tabellen zu bringen, für der Vollständigkeit halber notwendige, insbesondere versuchstechnische Einzelheiten sich des Kleindrucks zu bedienen und am Schluß eine kurze Zusammenfassung des Inhaltes zu geben. **Literaturangaben** sollen bei Zeitschriften nur Autorennamen, Bezeichnung der Zeitschrift, Bandzahl, Seite und Erscheinungsjahr, bei Büchern den Titel, Erscheinungsort und Jahreszahl enthalten.

Abbildungen müssen möglichst als klischierfähige Zeichnungen beigegeben sein, wobei die **Beschriftungen** mit weichem Bleistift einzutragen sind, so daß sie vom Verlagszeichner in passender Größe und gleichmäßig in die gezeichneten Kurven und Figuren eingetragen werden können. Abbildungen müssen Legenden haben. — Ganz besonders ist auf deutlichste Schreibung der **Formeln** zu achten, evtl. mit entsprechenden Hinweisen bei besonderen Buchstabenwünschen und fremden Buchstaben, z. B. griechischen Buchstaben und Indices.

Die Innehaltung dieser Vorschriften bedingt wesentlich verminderte Korrekturzeiten und -kosten. Bei Beiträgen aus Übersee sind sie unbedingtes Erfordernis, da zur Vermeidung langer Erscheinungsfristen die Korrektur hier von einem Beauftragten gelesen werden kann. Verlag und Herausgeber behalten sich im Falle der Nichterfüllung dieser Bedingung Rücksendung des Manuskriptes zur entsprechenden Überarbeitung an den Autor vor.

Wissenschaftliche Kurzberichte, die eine rasche Sicherung der Priorität in den einschlägigen Gebieten ermöglichen, sollen möglichst einen Umfang von 1 höchstens 2 Schreibmaschinenseiten besitzen und keine oder nur ganz wenige Abbildungen enthalten.

Der Inhalt aller Originalarbeiten und Kurzmitteilungen muß wesentlich Neues bringen und bisher unveröffentlicht sein.

Der Verlag behält sich das ausschließliche Recht der Vervielfältigung und Verbreitung der in dieser Zeitschrift erscheinenden Originalarbeiten während der gesetzlichen Frist vor. Auch eine photomechanische Wiedergabe ist nur mit ausdrücklicher Genehmigung des Verlags gestattet.

Die Kosten für **nachträgliche Autorenkorrekturen** erreichen häufig ein für den Verlag untragbares Maß. Autorenkorrekturen-Kosten können nur bis zu einem Betrag von 10% der gesamten Satzkosten vom Verlag getragen werden. Es wird deshalb gebeten, nur wirklich satzfertige Manuskripte einzureichen.

Herausgeber und Verlag empfehlen im Interesse schnellster Verarbeitungsmöglichkeit der eingehenden Manuskripte die strikte Innehaltung der Mitarbeiter-Bedingungen.

Autoren von Originalarbeiten und Wissenschaftlichen Kurzberichten erhalten bis zu **75 Sonderdrucke** kostenlos, weitere Exemplare werden nur auf besonderen Wunsch und gegen Berechnung geliefert.

In jedem Falle wird der Eingang einer Arbeit sogleich bestätigt. Über die Annahme eines Manuskriptes zur Veröffentlichung wird dem Autor anschließend Mitteilung gemacht. Die Arbeiten gelangen im allgemeinen in der Reihenfolge des Eingangs zum Abdruck.

Geschäftliche Bedingungen:

Die Kolloid-Zeitschrift erscheint monatlich mit einem Heft im Umfang von durchschnittlich 4—5 Druckbogen, 3 Hefte bilden einen Band. Preis des Bandes DM 24,—. Im Jahr erscheinen möglichst 4 Bände. Die Mitglieder der Kolloid-Gesellschaft erhalten die Kolloid-Zeitschrift zum Vorzugspreis mit 20 Prozent Ermäßigung. Die Zeitschrift ist durch alle Buchhandlungen des In- und Auslandes sowie direkt durch den Verlag zu beziehen. — Alle geschäftlichen Mitteilungen wegen Abonnement usw. werden an den **Verlag Dr. Dietrich Steinkopff, Darmstadt, Holzhofallee 35,** Telefon 2966, erbeten. Ebenso wird gebeten, Bücher zur Besprechung an den Verlag einzusenden. Schriftverkehr betreffend Anzeigen ist direkt mit der **Anzeigenverwaltung Dr. Karl Niedermeyer, Frankfurt a.M.-West,** Georg-Speyer-Straße 76, Fernruf 75036 (Postscheck Frankfurt a.M. 19383) zu führen.

Zahlungen für den Verlag Dr. Dietrich Steinkopff, Darmstadt, können auf nachstehende Konten geleistet werden Postscheckkonto Frankfurt/M. Nr. 95697, Hessische Bank Darmstadt 46626 oder Städt. Kreissparkasse Darmstadt 3169

Abkürzung des Titels dieser Zeitschrift für Literaturnachweise: Kolloid-Z.

KOLLOID-ZEITSCHRIFT

zur Zeit vereinigt mit den **Kolloid-Beiheften**

Band 123 | Juli 1951 | Heft 1

Der Vorstand der Kolloid-Gesellschaft e. V. lädt hiermit die Mitglieder der Gesellschaft sowie alle Freunde und Interessenten der Kolloidwissenschaft ein zur

2. wissenschaftlichen Arbeitstagung

seit Wiedergründung der Gesellschaft.

Die Tagung soll in Köln am 29.-30. September 1951 stattfinden — also im unmittelbaren zeitlichen Anschluß an die diesjährige Hauptversammlung der Gesellschaft Deutscher Chemiker in Köln.

Vorläufiges Programm:

M. Samec (Slovenische Akademie der Kunst und Wissenschaften, Chemisches Laboratorium, Ljubljana), Die Stärkeforschung – in Rückblick und Ausblick.

R. Wintgen (Institut für Physikalische Chemie und Kolloidchemie der Universität Köln), Thema vorbehalten.

D. G. Dervichian (Institut Pasteur, Paris), Propriétés mécaniques des couches superficielles de protéines.

M. Joly (Institut Pasteur, Paris), Viscosité non-newtonienne dans les couches monomonéculaires.

J. H. Schulman (Dept. of Colloid Science, University of Cambridge), On some of the fundamental aspects of selective flotation.

J. Chedin (Laboratoire Central des Services Chimique de l'Etat, Paris), Quelques aspects de la nitration des fibres cellulosiques. Accessibilité des agents nitrants dans la texture fibreuse.

H. L. Booij (Laboratorium voor Medische Chemie der Rijksuniversiteit, Leiden), Neuere Untersuchungen über Koazervate von Seifen.

G. Scheibe (Physikalisch-Chemisches Laboratorium der Technischen Hochschule, München), Die Verwendung der Lichtabsorption im sichtbaren und ultravioletten Spektralgebiet zur Konstitutionsaufklärung hochpolymerer Verbindungen.

G. Schmid (Laboratorium für Physikalische Chemie und Elektrochemie der Technischen Hochschule Stuttgart), Die mechanische Natur des Abbaus von Makromolekeln mit Ultraschall.

W. Graßmann (Forschungsstelle für Eiweiß u. Leder in der Max-Planck-Gesellschaft, Regensburg), Elektrophorese und Chromatographie als Hilfsmittel zur Erforschung hochmolekularer Stoffe.

A. Dobry (Institut de Biologie Physico-Chimique, Paris), Über den elektroviskosen Effekt.

G. W. Scott-Blair (The National Institute for Research in Dairying, University of Reading), Physical properties of materials in the colloidal state.

G. F. Hüttig, F. Kahler und **G. Meyenburg** (Vortragender: G. F. Hüttig) (Institute für Anorganische und Physikalische Chemie der T. H. Graz), Die Kinetik der Alterung von aktivem Magnesiumoxyd.

U. Hofmann (Chemisches Institut der Hochschule Regensburg), Neue Erkenntnisse auf dem Gebiete der Thixotropie.

H. Deuel (Agrikulturchemisches Institut der E. T. H. Zürich), Organische Derivate von Tonmineralien.

M. Karsulin (Institut für Physikalische Chemie der Universität Zagreb), Struktur und Synthese der Halloysite.

A. Buzágh (Institut für Kolloidtechnologie der Universität Budapest), Über den Zusammenhang zwischen Adhäsion und Stabilität disperser Systeme.

L. Ubbelohde (Düsseldorf), Statische Tragfähigkeit adsorbierter Filme und deren Messung.

H. Thiele (Hygienisches Institut der Universität Kiel). Die Veränderung des Graphites bei anodischer Polarisation.

E. Matijević (Physikalisch-Chemisches Institut der Universität Zagreb), Über den Koagulationsmechanismus der hydrophoben Kolloide. Besprechung der Versuchsergebnisse mit Silberhalogenid-Solen in statu. nasc.

Kurzvorträge:

H. Erbring (Köln), Die papierchromatographische Methode als Hilfsmittel zur Erforschung pflanzenchemischer Inhaltsstoffe.

Die endgültige Reihenfolge der Vorträge wird noch bekanntgegeben.

Weitere Vortragsanmeldungen für Kurzvorträge (10 bis 15 Minuten) sind zu richten an Prof. Dr. Hans Erbring, Köln-Brück, Wiehlerstraße 7

Termin der Anmeldungen: 15. August 1951.

KOLLOID-GESELLSCHAFT e. V.
H. Erbring

Aus dem Physikalischen Institut der Technischen Hochschule Graz

Zur „kapillaren Hydrodynamik" nach H. Jebsen-Marwedel

Von W. Jettmar und F. C. Roesler

Mit 1 Abbildung

(Eingegangen am 2. Mai 1951)

1. Einleitung

Herr Jebsen-Marwedel hat an Glasschmelzen gewisse eigenartige Bewegungserscheinungen entdeckt[1]). Sie bestehen darin, daß kriechende, durch Grenzflächenkräfte angetriebene Häute sich nicht bloß über vorhandene Oberflächen ausbreiten, sondern auch in das Innere geschlossener Schmelzmassen eindringen. Die Vorgänge tragen zur Durchmischung und Homogenisierung der zunächst heterogenen Schmelze bei. — Es ist Herrn Jebsen-Marwedel weiterhin gelungen, in Essigsäure und Wasser ein Flüssigkeitspaar aufzufinden, an welchem sich ähnliche Erscheinungen bei Zimmertemperatur unter bequemsten Bedingungen untersuchen lassen: bei der Ausbreitung von Essigsäure auf Wasser kommt es spontan zu Mischprozessen mit heftigen wirbelartigen Bewegungen. Man kann die Phänomene besonders schön beobachten und photographieren, wenn man die Essigsäure mit Glyzerin verdickt. Sie unterscheiden sich auffällig von der glatten Ausbreitung anderer Flüssigkeiten, beispielsweise Ölsäuren, auf Wasser. — Was die Ursachen dieser Mischbewegungen betrifft, so hat Herr Jebsen-Marwedel erkannt, daß ein bestimmter Unterschied nicht nur der Oberflächenspannungen, sondern auch der Dichten beider Flüssigkeiten irgendwie von Bedeutung ist. Essigsäure besitzt kleinere Oberflächenspannung und größere Dichte als Wasser. Nach Jebsen-Marwedel ist aber eine solche Paarung zweier Flüssigkeiten 1 und 2 charakterisiert durch

$$(\varrho_1 - \varrho_2) \cdot (\sigma_1 - \sigma_2) < 0\,,$$

(σ = Oberflächenspannung gegen Luft, ϱ = Dichte)

nicht die notwendige und hinreichende Bedingung für das Auftreten der Mischbewegungen. Er vermutet vielmehr eine „negative Grenzflächenspannung" als maßgebliche Ursache[2]).

Nachfolgend soll über einige Versuche und Überlegungen zu der Fragestellung berichtet werden, welche die Publikationen von Herrn Jebsen-Marwedel aufgeworfen haben. Es handelt sich um ein Teilproblem aus dem Gebiet der Ausbreitungsbewegungen. Solche Bewegungen, mit denen man es bei einer ganzen Reihe von Anwendungen der Hydrodynamik zu tun hat — beispielsweise in der Meteorologie —, sind vom theoretischen Gesichtspunkt aus sehr kompliziert, und die Bedingungen, unter denen man sie experimentell realisieren kann, sind mannigfaltig. Es ist nicht leicht, den Ausschnitt, welcher unser Thema bildet, kurz und eindeutig zu beschreiben. Tatsächlich haben wir uns im Laufe der Versuche öfter im Zweifel befunden, ob wir nun eine bestimmte Erscheinung als zur Sache gehörig anerkennen sollten, denn es existiert eine kontinuierliche Mannigfaltigkeit von Vorgängen „in der Nachbarschaft" der von Herrn Jebsen-Marwedel beschriebenen Bewegungen von Essigsäure und Wasser. Es ist also einigermaßen willkürlich, wo man abgrenzt und von einem anderen, bzw. wo man noch von dem gleichen Vorgang spricht. Im allgemeinen haben wir in Zweifelsfällen danach entschieden, ob die beobachteten Bewegungen relativ lange dauern, anscheinend bis zur vollständigen Vermischung der beiden Flüssigkeiten anhalten — in welchem Falle wir sie zum Thema rechnen —, oder ob sie in einem gewissermaßen einphasigen Vorgang bestehen, der abläuft und zum Stillstand kommt, ohne daß schließlich die beiden Flüssigkeiten ganz vermischt wären. Abgesehen von dieser nicht willkürfreien Definitionsweise bringt auch die Versuchstechnik eine gewisse Beschränkung und Auswahl mit sich; sie konzentriert die Aufmerksamkeit auf die Vorgänge einer ganz bestimmten Größenordnung. Es ist nicht gleichgültig, ob man Überschichtungsphänomene unter dem Mikroskop an Tröpfchen, im Probierglas an millimeter- bis zentimeterdicken Flüssigkeitsschichten, in der Küvette an Schichten von etlichen Zentimetern Dicke

[1]) Zusammenfassende Darstellung: H. Jebsen-Marwedel, Sprechsaal f. Keramik, Glas, Email, **84**, 1 (1951).

[2]) Jebsen-Marwedel, Kolloid-Z. **111**, 46 (1948).

oder etwa in Trögen mit großen Flüssigkeitsmassen beobachtet; es lassen sich — falls Grenzflächenkräfte von Bedeutung sind — praktisch niemals alle geometrischen und hydrodynamischen Ähnlichkeitsbedingungen erfüllen. Dies alles bitten wir bei der Durchsicht der folgenden Abhandlung zu bedenken.

2. Versuche an Flüssigkeitspaaren

Es war naheliegend, weitere Kombinationen von Substanzen zu suchen, welche ähnliche Mischbewegungen wie Essigsäure und Wasser erzeugen. Die Versuchstechnik, welche wir verwendet haben, ist denkbar einfach: man überschichtet zwei Flüssigkeiten in einem Probierglas, verschließt und neigt es, bis an der vergrößerten freien Oberfläche beide Substanzen teilhaben. Wenn eine geeignete Paarung vorliegt, zeigen sich die oft erstaunlich heftigen Wirbelbewegungen nach einer von der Zähigkeit abhängigen, meist sehr kurzen Zeitspanne (Sekunden) und dauern bis zur vollständigen Vermischung der beiden Flüssigkeiten an[3]).

Vor dem Bericht über unsere Versuchsergebnisse eine Einschaltung: Wie sich herausstellt, hat man zu unterscheiden zwischen Paarungen reiner, chemisch einheitlicher Substanzen und Paarungen von Flüssigkeiten, die selbst Gemische sind. Die Verhältnisse sind bei Paarungen von Gemischen unverhältnismäßig komplizierter. Wir besprechen zunächst Versuche mit reinen Stoffen, dann solche mit Gemischen; in beiden Fällen bezüglich der Bewegungen, die an einer Grenzfläche gegen Luft (freie Atmosphäre) auftreten. Am Schluß des Abschnittes werden wir über einige Experimente berichten, bei denen die dritte Phase des Systems ebenfalls aus einer Flüssigkeit besteht, so daß die Vorgänge an einer inneren Grenzfläche in einem vollkommen mit Flüssigkeit gefüllten Gefäß spielen.

I. Reine Stoffe

Die nachfolgend aufgezählten Substanzen sind paarweise vollkommen mischbar[4]):

	$\sigma_{20°}$	$\varrho_{20°}$
a) Anilin	43,4	1,02
b) Nitrobenzol	42,6	1,20
c) Tetrachloraethan	34,3	1,60
d) Äthyljodid	28,1	1,93
e) Tetrachlorkohlenstoff	25,7	1,60

Tabelle 1

Kombination	Versuchsergebnis	$\varkappa$
ab	?	— 0,14
ac	+	— 5,3
ad	+	—14
ae	+	—10
bc	+	— 3,3
bd	+	—11
be	+	— 6,8
cd	+	— 2,1
ce	?	0
de	?	+ 0,8

Es gibt $5 \cdot 4/1 \cdot 2 = 10$ Kombinationen je zweier Substanzen davon. In Tab. 1 bedeutet ein „+", daß die betreffende Kombination länger andauernde Misch-Bewegungen zeigt. Ein „?" bedeutet, daß der Befund zweifelhaft oder negativ war. Die letzte Spalte der Tab. 1 enthält das „charakteristische Produkt" $(\varrho_1 - \varrho_2) \cdot (\sigma_1 - \sigma_2)$, welches wir hier und hinfort $\varkappa$ nennen.

Als Variante kann man die Substanz a) Anilin durch Chinolin ($\sigma_{20°} = 45$, $\varrho_{20°} = 1{,}09$) oder die Substanz e) Tetrachlorkohlenstoff durch Chloroform ($\sigma_{20°} = 27{,}1$, $\varrho_{20°} = 1{,}49$) ersetzen. Die Spalte „Versuchsergebnisse" bleibt dabei ungeändert und die Zahlen in der letzten Spalte ändern sich im Vorzeichen nicht und in der Größe unwesentlich. Der Sinn der Versuchsreihe liegt im Nachweis der strengen Korrelation zwischen dem Auftreten der Wirbelbewegungen und dem Wert von $\varkappa$. Negatives und im Absolutwert noch nicht zu kleines $\varkappa$ bringt die Bewegungen mit sich.

Einen weiteren Schluß erlaubt folgende Versuchsreihe. Die drei Substanzen

	$\sigma_{20°}$	$\varrho_{20°}$
a) Anilin	43,4	1,02
b) Schwefelkohlenstoff	33	1,26
c) Tetrachlorkohlenstoff	25,7	1,60

sind vollkommen mischbar und die Versuche ergaben:

Kombination	Ergebnis	$\varkappa$
ab	+	— 2,5
ac	+	—10
bc	+	— 2,5

[3]) Wir möchten jedem an dem Phänomen interessierten Leser dringend empfehlen, einen solchen einfachen Versuch selbst auszuführen. Auch die besten Bilder — man findet ausgezeichnete in den Arbeiten von Herrn Jebsen-Marwedel — sind ein mangelhafter Ersatz für den unmittelbaren Anblick.

[4]) Alle Zahlenangaben über Größen beziehen sich auf cgs-Einheiten.

Damit wird nicht nur die Korrelation zwischen negativem $\varkappa$ und Wirbelbewegungen an weiteren Beispielen aufgezeigt, sondern man sieht auch, daß die gleiche Substanz b (Schwefelkohlenstoff) je nach der Wahl des Partners beide Rollen in der Kombination spielen kann, die der Substanz mit der größeren Dichte und der kleineren Oberflächenspannung und umgekehrt. — Die Richtigkeit der (a priori naheliegenden) Vermutung, daß die Bewegungen an allgemeine physikalisch-phänomenologische Eigenschaften der Flüssigkeiten und nicht an spezielle chemische geknüpft sind, wird dadurch wahrscheinlicher gemacht.

Will man Modelle der Glasschmelzen konstruieren, dann braucht man zähe Flüssigkeiten. In diesem Sinn geeigneter als die oben angegebenen Paarungen sind die beiden Substanzen

	σ_{20°	ϱ_{20°
a) Wasser	72,6	1
b) Äthylenglykol	46	1,11

$\varkappa$ hat in diesem Falle den Wert —2,9, und die zu beobachtenden, sehr kräftigen Bewegungen liefern ein weiteres Beispiel der schon bezeichneten Korrelation.

Die Ähnlichkeitsbedingungen bezüglich der Zähigkeit lassen sich mit dem nachfolgenden Paar noch wesentlich besser erfüllen:

	σ_{20°	ϱ_{20°
a) Glyzerin	66	1,24[5])
b) Brenztraubensäure	44	1,265

Die Bewegungsformen dieses Paares sind tatsächlich denen der Glasschmelzen recht ähnlich. $\varkappa$ hat wieder einen negativen Wert; um ihm eine ausreichende absolute Größe zu geben, mußten wir auf die Verwendung von reinem Glycerin verzichten. Streng genommen handelt es sich deshalb hier nicht um eine Paarung von reinen (chemisch einheitlichen) Stoffen; wir vermuten jedoch, daß das Paar sinngemäß bei den reinen Stoffen eingeordnet werden kann.

Der behandelten Fragestellung entsprechend haben wir bei allen diesen Versuchen das Augenmerk auf die länger andauernden, gewissermaßen quasiperiodischen Wirbelbewegungen gerichtet. Was geschieht nun eigentlich in den Fällen, die wir durch ein „?“ gekennzeichnet haben? — denn zu irgendwelchen Bewegungen kommt es natürlich auf alle Fälle, soferne die Oberflächenspannungen der beiden Flüssigkeiten verschieden sind. Die Antwort hierauf lautet, daß bei mischbaren Flüssigkeiten mit positivem $\varkappa$ und verschiedenen Oberflächenspannungen an der freien Oberfläche ein Ausbreitungsvorgang stattfindet, der zu einer einmaligen Mischbewegung führen kann, unter Umständen auch mit wirbelartiger Struktur. Die Bewegung stirbt aber ab, nachdem die eine Flüssigkeit sich über die andere ausgebreitet hat; mit der Bildung der geschlossenen Deckschicht sind die mechanischen Vorgänge beendet. Der Prozeß läßt sich beispielsweise bei der Ausbreitung von Methylalkohol auf Wasser (zweckmäßigerweise in einer höheren Küvette) schön beobachten. Wir unterstreichen in Hinblick auf alle folgenden Erörterungen den wesentlichen Unterschied zwischen einem solchen einmaligen Mischvorgang bei positivem $\varkappa$ und den lange andauernden, sozusagen quasiperiodischen Bewegungen bei negativem $\varkappa$.

Es läßt sich leichter über die Vorgänge reden, wenn man die folgende etwas schematische Einteilung trifft: Es sei ein „primärer“ und ein „sekundärer“ Prozeß unterschieden. Der primäre besteht in der Ausbreitung der einen Flüssigkeit über die andere als Folge der Grenzflächenkräfte. Er ist oft, vielleicht immer, mit einer Vermischung der beiden Substanzen an der Reibungsfläche verknüpft. Dieser primäre Prozeß tritt stets auf, wenn sich die Oberflächenspannungen unterscheiden. Von sekundären Prozessen sprechen wir, wenn sich an diese primäre Ausbreitung andere Bewegungen anschließen, welche die neugebildete Deckschicht wieder zerstören und somit eine Fortdauer des Mischungsvorganges bewirken. Das Wort „sekundär“ darf allerdings nicht dahingehend verstanden werden, daß diese Bewegungen mit einer gewissen Zeitdifferenz gegenüber den primären stattfänden; wenn sie überhaupt auftreten, so vollzieht sich alles in einem. In dieser Redeweise beschrieben, sind die von Herrn Jebsen-Marwedel an Essigsäure und Wasser entdeckten Vorgänge solche, bei denen nicht nur primäre, sondern auch sekundäre Prozesse stattfinden. Und das Auftreten solcher sekundärer Prozesse haben wir in den Ergebnistabellen mit „+“ bezeichnet.

[5]) Wir haben 90 proz. Glyzerin von dieser Dichte verwendet.

Zusammenfassung der Versuchsergebnisse an mischbaren, reinen (chemisch einheitlichen) Stoffen als Partner:

Wir haben kein Stoffpaar finden können, welches durch längere Zeit fortdauernde Mischbewegungen liefert, und bei welchem das Produkt $(\varrho_1 - \varrho_2)(\sigma_1 - \sigma_2) \equiv \varkappa$ positiv ist, obwohl wir außer den angeführten Kombinationen noch zahlreiche andere versucht haben. Daraus schließt man, daß ein negatives $\varkappa$ eine notwendige Bedingung für die fraglichen Bewegungen ist. — Andererseits hat jede Kombination, bei welchem $\varkappa$ negativ und dem Absolutwert nach nicht allzu klein war, deutliche, lange andauernde Mischbewegungen ergeben[6]). Daraus schließt man, daß ein negatives $\varkappa$ auch die hinreichende Bedingung der Bewegungen darstellt.

II. Mischungen

Es liefern z. B. folgende Kombinationen an der waagrechten Grenzfläche gegen die Atmosphäre länger andauernde Bewegungen:

Wasser-Glyzerin mit Glyzerin-Äthylalkohol
Wasser-Glyzerin mit Glyzerin-Methylalkohol
Wasser-Glyzerin mit Essigsäure-Glyzerin
Wasser-Glyzerin mit Äthylenglykol
Wasser-Kochsalz mit Äthylenglykol

Die Bewegungen sind kräftiger als bei den meisten reinen Stoffen. Sie bieten bezüglich der Bewegungsformen etwa das gleiche Bild wie jene, sofern die $\varkappa$-Regel erfüllt ist, der Partner mit der kleineren Oberflächenspannung die größere Dichte hat. (In der obigen Aufzählung steht er jeweils an zweiter Stelle; also z. B. Glyzerin-Äthylalkohol bei der ersten Paarung.) Die ähnlichen Bewegungsformen der Gemische und der reinen Flüssigkeiten unter der Bedingung, daß die $\varkappa$-Regel in beiden Fällen erfüllt ist, lassen vermuten, daß dann auch in beiden Fällen so ziemlich der gleiche Mechanismus wirksam ist. Es treten aber bei Gemischen u. U. auch lange andauernde Bewegungen auf, trotzdem der Wert von $\varkappa$ bezüglich der gepaarten Gemische positiv ist. Diese Bewegungen sehen anders aus; an Stelle der Wirbelstrukturen erblickt man fadenförmige Ausläufer des einen Flüssigkeitskomplexes, die — oft mit bemerkenswert großer Geschwindigkeit (einige cm/sec) — in die zweite Flüssigkeit hineinwachsen. Wir haben diese Vorgänge am System Wasser-Kochsalz-Äthylenglykol etwas näher untersucht. Der folgende Versuchsverlauf ist typisch. Man überschichtet eine Kochsalzlösung der Dichte 1,19 mit Glykol (Dichte 1,11), welchem man Silbernitrat zugesetzt hat. Die gewöhnliche Überschichtung bleibt auf lange Zeit hin stabil, d. h. die beiden Stoffe mischen sich langsam durch Diffusion, und man kann das Fortschreiten des Prozesses an der Ausscheidung von Silberchlorid beobachten. Neigt man zu irgendeiner Zeit das Probierglas, so breitet sich das Glykol über dem Wasser aus, und dabei geraten erhebliche Mengen Kochsalz in das Glykol, wie die Ausscheidung von Silberchlorid zeigt. Anschließend bilden sich dann die Fäden. Es scheint, daß bei frisch vorgenommener Überschichtung immer erst eine gewisse Zeit verstreichen muß, bevor das Fadenwachstum beginnen kann. Der „primäre" und der „sekundäre" Prozeß haben hier tatsächlich einen endlichen zeitlichen Abstand. — Darf man daraus schließen, daß sich zuerst die Dichten infolge von Diffusions- und Mischungsvorgängen ändern, und daß dann aus den Dichteunterschieden die Bewegungen in größeren Dimensionen resultieren? — Im ganzen haben wir den Eindruck, daß die Vorgänge bei Mischungen ungleich verwikkelter sind als bei reinen Stoffen, und daß ganz neue Momente zu beachten sind. Wir haben deshalb versucht, alle für eine erste Übersicht wesentlichen Zusammenhänge durch Versuche mit reinen Stoffen zu klären, und möchten uns auch in den theoretischen Erörterungen des nächsten Abschnittes mehr oder weniger auf reine Stoffe beschränken.

III. Bewegungen an Grenzflächen im Inneren von Flüssigkeiten

Wir nehmen nun die Behandlung reiner Stoffe von neuem auf. Im ersten Teil (I) dieses Abschnittes (2) haben wir über Versuche berichtet, deren Ergebnisse sich in einer Regel zusammenfassen ließen: bei negativem $\varkappa$ treten langdauernde Mischbewegungen auf, bei positivem $\varkappa$ fehlen sie. Diese Regel ist das Ergebnis eines Induktionsschlusses, und wir haben ihre Richtigkeit zunächst dadurch zu erhärten versucht, daß wir eine größere Zahl möglichst mannigfacher Kombinationen durchprobiert haben. Man könnte natürlich die Zahl dieser

[6]) Der Wert von $\varkappa$ ist aber kein direktes Maß für die Heftigkeit der Bewegungen. Für starke Bewegungen ist ein großer Unterschied in den Oberflächenspannungen und ein mäßiger, aber jedenfalls endlicher in den Dichten am günstigsten.

Beispiele weiter erhöhen. Es gibt aber wirksamere Kriterien für die allgemeine Gültigkeit der $\varkappa$-Regel und damit auch die Richtigkeit der Vorstellungen über das Wesen der Bewegungen, die sich aus der $\varkappa$-Regel ergeben.

Bei allen Versuchen, über die bisher berichtet wurde, handelte es sich um Ausbreitungsvorgänge an einer gegen die Atmosphäre freien Oberfläche der Flüssigkeiten. Aber schließlich ist Luft auch nur ein spezieller Stoff und es ist nicht einzusehen, weshalb nicht entsprechende Bewegungsvorgänge an den Grenzflächen von Flüssigkeiten gegenüber irgend einem anderen Stoff auftreten sollten. Man hat hier noch einen Freiheitsgrad zur Verfügung, noch eine Variationsmöglichkeit in den Versuchsbedingungen. Nützt man sie aus, so gewinnen die Ergebnisse erheblich an Allgemeinheit.

Man wird als dritten Stoff eine Flüssigkeit wählen, weil die Bewegungen an einer festen Grenzfläche bestenfalls sehr langsam wären. Und diese Flüssigkeit darf mit den beiden anderen, welche die Bewegungen ausführen sollen, nicht mischbar sein. Einerseits würden sonst die Verhältnisse fürs erste allzu kompliziert, andererseits ist fraglich, ob es bei drei mischbaren Substanzen überhaupt Grenzflächenkräfte oder irgend etwas allgemeineres in dieser Art gibt. (Die normale Definition der Grenzflächenspannung oder -energie läßt sich offenbar nicht ohne weiteres auf die Kontaktstelle zweier mischbarer Flüssigkeiten anwenden.) — Wir haben als dritte Substanz, als Ersatz für die Atmosphäre, Wasser benutzt. Wasser ist mit vielen organischen Substanzen nicht mischbar, und die relativen Grenzspannungen sind in Tabellenwerken zugänglich. Man kann die folgenden Versuche ausführen:

α) Das Löschen des Wirbel-Phänomens an der Grenzfläche eines Flüssigkeitspaares gegen Luft

Die Substanzen

	$\varrho_{20°}$	$\sigma^{\text{Luft}}_{20°}$	$\sigma^{\text{Wasser}}_{20°}$
Nitrobenzol	1,20	42,6	24,6
Tetrachlorkohlenstoff	1,60	25,7	45

ergeben an ihrer Grenzfläche gegen Luft die charakteristischen Wirbelbewegungen. Gegenüber Luft hat der schwerere Tetrachlorkohlenstoff die kleinere Oberflächenspannung, so daß $\varkappa$ negativ ist. Gegenüber Wasser hat aber Nitrobenzol die kleinere Oberflächenspannung, so daß $\varkappa$ positiv wird. Beim Versuch überschichtet man das System, während die Mischbewegungen im Gang sind, mit einer kleinen Menge Wasser. Man beobachtet, daß die Vorgänge augenblicklich zum Stillstand kommen. — Das ist ein zwingender Beweis dafür, daß die anfänglichen Bewegungen durch Prozesse an der Oberfläche gegen Luft, nicht an der inneren Grenzfläche der beiden Flüssigkeiten bedingt sind. Außerdem wird natürlich die $\varkappa$-Regel neuerlich bestätigt.

β) Erzeugen einer Grenzflächenbewegung, die im Kontakt mit Luft nicht stattfindet

Die Substanzen

	$\varrho_{20°}$	$\sigma^{\text{Luft}}_{20°}$	$\sigma^{\text{Wasser}}_{20°}$
Anilin	1,02	43,4	6
Chinolin	1,09	45	2,9

ergeben an einer Oberfläche, über welcher sich Luft befindet, keine Bewegungen. (Das ist nach der $\varkappa$-Regel zu erwarten.) Bringt man aber die beiden Substanzen unter einer Wasserschicht zum Kontakt — gegenüber Wasser hat das schwerere Chinolin die kleinere Grenzflächenspannung —, so beobachtet man deutliche Bewegungen. Sie sind sicher nachzuweisen, obzwar der „Motor" (3,1 dyn/cm) ziemlich schwach ist und man mit etwas Sorgfalt vorgehen muß[7]).

γ) Bewegungen über einer Wasserschicht

Wasser hat eine ziemlich hohe Dichte; man kann das ausnutzen und die bisher beschriebenen Vorgänge einmal umgekehrt ablaufen lassen, auf den Kopf stellen. Dazu müssen die beiden anderen Flüssigkeiten leichter als Wasser sein. Der Versuch ist von Interesse, weil eine einfache Überlegung lehrt, daß in diesem Falle ein positives $\varkappa$ zu Bewegungen führen muß. Es muß jetzt die leichtere der beiden Substanzen sein, die sich an der Grenzfläche zum Wasser unter der anderen hin ausbreitet und dann, eben weil sie leichter ist, in der anderen hochsteigt und die Mischbewegungen auslöst. (Bei den bisher beschriebenen Systemen breitete sich die schwerere Flüssigkeit über der anderen aus und versank darin.)

[7]) Man füllt ein Probierglas zu etwa $^1/_4$ mit Chinolin, schichtet darüber vorsichtig bis $^1/_3$ Höhe Anilin und füllt mit Wasser ganz (!) auf. Zustopfen und behutsam neigen!

Man kann die zu fordernden Bedingungen mit den beiden Substanzen

	$\varrho_{20°}$	$\sigma^{\text{Luft}}_{20°}$	$\sigma^{\text{Wasser}}_{20°}$
Benzol	0,88	28	33
Äthyläther	0,71	16,6	10,6

erfüllen; sie sind mit Wasser unmischbar und beide leichter, $\varkappa$ ist positiv, und dementsprechend geben sie an der Grenzfläche gegen Luft keine Bewegungen. Schichtet man aber Benzol auf Wasser und darüber Äther, bis das Probierglas gefüllt ist, verschließt und neigt es, so beobachtet man tatsächlich die Mischbewegungen, wobei der Äther sich an der Grenzfläche Benzol-Wasser ausbreitet und nach oben in das Benzol eindringt.

Mit diesem Experiment dürfte die $\varkappa$-Regel (für reine Stoffe als Partner) als sichergestellt anzusehen sein. Sie besagt nun in verallgemeinerter Formulierung, daß die Bewegungen unter einer Grenzfläche bei negativem, über einer Grenzfläche bei positivem $\varkappa$ auftreten.

In Abb. 1 sind die beiden zuletzt erklärten Experimente schematisch dargestellt.

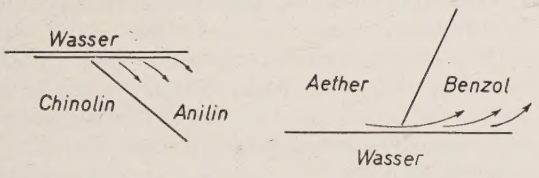


Abb. 1

Die Gültigkeit der $\varkappa$-Regel in allen untersuchten Fällen und die Einsicht, welche sie in den Mechanismus der Bewegungen vermittelt, regt zu einem weiteren Versuch an. Die instabile Schichtung (schwerere Flüssigkeit gerät durch Wirken der Grenzflächenkräfte über die leichtere) gehört zu den maßgebenden Ursachen der Bewegungsvorgänge. Wie ist es nun, wenn man eine ähnliche instabile Schichtung auf andere Weise erzeugt als so, daß man passende Grenzflächenkräfte ausnutzt? Ergeben sich etwa gleiche Mischbewegungen? — Wäre das so, dann bestünde die gedankliche Trennung „primärer" und „sekundärer" Vorgänge bei den Mischbewegungen vollständig zu Recht.

Man kann eine instabile Schichtung erzeugen, indem man eine Flüssigkeit in einem flachen Behälter von unten her erwärmt. Dabei kommt es tatsächlich u. U. zu Ausgleichs- und Mischbewegungen von wirbelartiger Struktur[8]). Qualitativ entspricht diese Tatsache also der eben formulierten Erwartung, ein quantitativer Vergleich ist schwer möglich. — Wir haben mit anderen Methoden versucht, instabile Schichtungen zu erzeugen, und zwar mittels Flüssigkeiten, mit denen wir auch sonst experimentiert haben. Man kann erstens eine stabile Schichtung zweier mischbarer Substanzen herstellen (also schwerere unten) und den ganz gefüllten Behälter rasch umkehren; wenn die Flüssigkeiten zähe genug sind, läßt sich das so ausführen, daß die Bewegungen während des Umkehrens vernachlässigbar klein bleiben. Man kann zweitens die schwerere Substanz mit einer dritten, leichten Flüssigkeit verdünnen, welche in dem anderen Partner nicht löslich ist, ihn damit überschichten und anschließend durch Abdampfen die zunächst stabile Schichtung in eine instabile überführen. Beide Versuche lassen sich mit dem Paar Glyzerin-Brenztraubensäure ausführen, der zweite durch Kombination mit Äther, der mit Glyzerin nicht, mit Brenztraubensäure vollkommen mischbar ist. Bei den Versuchen hat man dafür zu sorgen, daß die auf das Glyzerin aufgebrachte Schicht von Brenztraubensäure ziemlich dünn (< 1 mm) ausfällt, weil man ja Verhältnisse haben will, die denen bei der Überschichtung durch Grenzflächenkräfte einigermaßen ähnlich sind. — Die Ergebnisse dieser Experimente waren, wie wir vorwegnehmen, negativ, d. h. es treten gar keine oder Bewegungen von ganz anderer Struktur auf als bei der Überschichtung durch Grenzflächenkräfte.

Überschichtet man Glyzerin mit einer (leichteren) Mischung von Äther und Brenztraubensäure, so treten beim Abdampfen des Äthers unter Vakuum überhaupt keine mechanischen Mischbewegungen auf, sofern man die Dicke der Äther-Brenztraubensäure-Schicht nicht größer als 1 ... 2 mm wählt.

Kehrt man eine Schichtung von Glyzerin auf (reiner) Brenztraubensäure um, so daß die schwerere Brenztraubensäure oben liegt, dann treten Bewegungen auf. Einigermaßen bestimmte Form haben sie jedoch nur bei relativ großer Dicke der obenauf liegenden Schicht (gegenüber den Schichtdicken bei der Überschichtung durch Grenzflächenkräfte) und sie besitzen dann einen ganz anderen strukturellen Charakter. Es sacken größere

[8]) Prandtl, L., Strömungslehre (Braunschweig 1944), Kap. V, § 16.

Komplexe der Deckschicht — etwa vom Durchmesser 1 cm — nach unten durch, während bei den Überschichtungen durch Grenzflächenkräfte ganz feine Verzahnungen an der Kontaktfläche der beiden Substanzen auftreten.

Man muß daraus folgern, daß die Scherbewegung der beiden Substanzen bei der Überschichtung durch Grenzflächenkräfte die Form der anschließenden Mischbewegungen infolge von Dichteunterschieden maßgeblich beeinflußt. Das Spannungsfeld, welches mit der Deformation zäher Flüssigkeiten verbunden ist und welches bei einer Scherbewegung zusammen mit Schubspannungen in Flächenelementen parallel zur Grenzfläche auch solche in Flächenelementen normal dazu aufweisen muß[9]), begünstigt anscheinend die Entstehung kleiner, lokaler Ausstülpungen und Verzahnungen, an welchen dann infolge der Dichteunterschiede die Schwerkraft angreifen kann. Aber wie dem auch sei: der experimentelle Befund zeigt jedenfalls, daß man die Grenzflächenkräfte und die dadurch bedingte Scherbewegung nicht weglassen darf, wenn man Mischbewegungen von der Struktur haben will, wie sie Herr Jebsen-Marwedel entdeckt hat.

3. Der Bewegungsmechanismus bei Paarungen von reinen Flüssigkeiten (Erläutert für den Fall einer waagerechten Oberfläche mit Luft als dritter Phase darüber).

Wenn für zwei Flüssigkeiten 1 und 2

$$\sigma_1 > \sigma_2$$

und

$$\sigma_1 - \sigma_2 > \sigma_{12}$$

erfüllt ist, wobei σ_1 und σ_2 die Grenzflächenspannungen gegen das bedeckende Medium Luft, σ_{12} die wechselseitige Grenzflächenspannung bedeutet, dann breitet sich 2 auf 1 aus. Das geschieht unabhängig davon, ob die Flüssigkeiten mischbar sind, und auch unabhängig von dem Vorzeichen des Dichteunterschiedes. Ist die bedeckte Flüssigkeit 1 spezifisch leichter als die Deckschicht aus 2, dann kann diese Deckschicht schon bei unmischbaren Flüssigkeiten nur eine begrenzte Dicke haben, nämlich etwa

$$d \approx \sqrt{(\sigma_1 - \sigma_2) / [g\,(\varrho_2 - \varrho_1)]}$$

Ist andererseits die Deckschicht spezifisch leichter, dann kann sie (was die Schwerewirkung anlangt) beliebig dick werden.

[9]) Satz von der „Dualität der Schubspannungen".

Wir betrachten nun die Sekundärvorgänge, welche mit der Ausbreitung verknüpft sind, falls es sich um mischbare Flüssigkeiten handelt. σ_{12} ist dann nicht ohne weiteres sinnvoll zu definieren, und die Bedingungen für die Ausbreitung vereinfachen sich zu $\sigma_1 > \sigma_2$. Im Zusammenhang mit der Ausbreitungsbewegung, welche eine Scherung der Flüssigkeiten und ihrer Trennungsfläche mit sich bringt, kommt es zu Mischvorgängen, erstens natürlich schon durch Diffusion; zweitens dürfte die Trennungsfläche kaum gegen die Scherbewegung stabil sein, und es fehlt eine positive Grenzflächenspannung, welche sie erhalten könnte. (Ein genaues Verständnis der primären Flüssigkeitsbewegungen bei dieser Ausbreitung fehlt noch durchaus; wir berufen uns bezüglich der an der Trennungsfläche auftretenden primären Vermischung auf das Experiment). Diese primäre Mischung tritt erfahrungsgemäß bei mischbaren Flüssigkeiten unabhängig vom Vorzeichen des Dichteunterschiedes auf.

Weiterhin haben wir nun je nach dem Wert des Dichteunterschiedes zwei Fälle zu unterscheiden.

A) $\varrho_1 > \varrho_2$ (Deckschicht leichter; realisiert etwa durch die Ausbreitung von Alkohol auf Wasser).

Abgesehen von dem einmaligen Mischvorgang bei der Ausbreitung treten keine mechanisch-makroskopischen Bewegungen auf. Nachdem einmal die geschlossene Deckschicht gebildet ist, geschieht die weitere Mischung durch Diffusion allein und dauert dementsprechend lange. — Es ist sehr verständlich, daß bei leichterer Deckschicht keine weiteren Bewegungen auftreten. Der Dichteunterschied kann selbst keine anregen, weil die leichtere Flüssigkeit sowieso oben liegt; er müßte sogar Bewegungen dämpfen, die etwa durch ein anderes Agens verursacht würden.

B) $\varrho_1 < \varrho_2$ (Deckschicht schwerer).

Dies ist der hier wichtige Fall. Um die Diskussion leichter verständlich zu machen, führen wir sie nicht nur mit allgemeinen Bezeichnungen für die Flüssigkeiten („1" und „2"), sondern gleichzeitig für ein konkretes Beispiel einer Paarung, für das System Wasser-Äthylglykol, durch.

Mit (2) Glykol (Dichte 1,11) angereicherte Schichten von (1) Wasser sind schwerer als reines Wasser. Die Ausbreitung der Glykolschicht über das Wasser bringt eine gewisse Mischung mit sich, und von der Deckschicht dringt Glykol durch Diffusion in das

Wasser ein. Dadurch ergibt sich eine instabile Schichtung, weil ja die obersten Schichten des Wassers zuerst und am stärksten mit Glykol angereichert werden. Es gibt keine Kraft im System, welche diese Schichtung, in der die Dichte in der Höhe zunimmt, stabilisiert[10]). Deshalb kommt es zu Ausgleichsbewegungen, welche natürlich ihrerseits die Auflösung der (2) Glykol-Deckschicht beschleunigen, indem sie diese mechanisch angreifen, Teile davon abreißen und andererseits das die Diffusionsgeschwindigkeit bestimmende Konzentrationsgefälle hochhalten. Der Lösungsvorgang der Deckschicht wird somit verhältnismäßig rasch vor sich gehen; sie wird zum Teil infolge ihrer größeren Schwere versinken, und die letzten dünnen Schichten verfallen der Diffusion. Steht die Deckschicht seitlich mit größeren Mengen von (2) Glykol in Verbindung, so wird von dorther ein Nachstrom erfolgen; die Grenzflächenkräfte müssen neuerlich wirksam werden, sobald die vom (2) Glykol auf dem (1) Wasser gebildete Haut zerstört ist. — Kurz und allgemein gesagt: Für mischbare Substanzen gibt es bei negativem $\varkappa$ und bei Existenz einer gemeinsamen freien Oberfläche keine mechanisch stabile Konfiguration außer jener, bei der die Flüssigkeiten vollständig vermischt sind. Das Spiel der Bewegungsvorgänge geht deshalb, einmal eingeleitet, bis zur vollständigen Mischung.

Wir zeigen nun, daß diese Vorstellung vom Mechanismus der Bewegungen auch quantitativ plausibel ist. — Die Bewegungsgleichungen des Problems bestehen aus 4 Termen, bestimmt durch (a) Grenzflächenenergien, (b) Schwerewirkungen, (c) Zähigkeit und (d) Massen- oder Beschleunigungskräfte. Die Terme (a) und (b) geben die Antriebskräfte für die Bewegungen, (c) und (d) die Widerstände. Antrieb und Widerstand müssen von der gleichen Größenordnung sein:

$$(a) + (b) \approx (c) + (d).$$

Von der Erfüllbarkeit dieser Bedingung überzeugen wir uns wie folgt. Es bezeichne D eine Länge, welche die Dicke der Wirbelschicht im ganzen, d eine kleinere Länge, welche ungefähr die Dicke der Deckschicht über den Wirbeln und die Dicke der Reibungszonen mit den großen Geschwindigkeitsgradienten über und zwischen den einzelnen Wirbeln mißt. Wir bilden Aggregate von Größen, welche die 4 Terme der Bewegungsgleichungen vertreten sollen und alle die gleiche Dimension einer Kraft je Volumseinheit (bzw. eines Druckgradienten) haben. Durch die Einführung zweier verschiedener anstatt nur einer Länge haben wir die Geometrie des Problems in erster, gröbster Näherung berücksichtigt. Die Aggregate lauten:

$$\text{(a)} \quad P'_\sigma = \Delta\sigma/dD$$
$$\text{(b)} \quad P'_g = g \cdot \Delta\varrho$$
$$\text{(c)} \quad P'_\eta = \eta \cdot v/d^2$$
$$\text{(d)} \quad P'_v = \varrho\, v^2/D$$

Dabei bezeichnet $\Delta\varrho$ die Dichteunterschiede infolge lokal verschiedener Konzentrationen von 2 in 1, $\Delta\sigma$ die infolge von Konzentrationsunterschieden wirksamen Grenzflächenspannungen, η die Zähigkeit und g die Erdbeschleunigung. — Die Beobachtung zeigt, daß die Bewegungsgeschwindigkeit v die Größe 1 ... 5 cm/sec hat, und sie liefert auch $D \approx 1$ cm und $d \approx 0{,}1$ cm: Setzt man überschlägig $v = 3$ cm/sec und $\varrho \approx 1\,g/cm^3$, so folgt (d) zu $P'_v = 10\,dyn/cm^3$. Von dieser Zahl gehen wir aus und verlangen

$$P'_\sigma = P'_g = P'_\eta = P'_v = 10\ \text{dyn cm}^{-3},$$

womit offenbar die Forderung, daß Antrieb und Widerstand in der Größenordnung übereinstimmen soll, erfüllt wäre.

Es ergibt sich nun

$$\eta = 0{,}03\ \text{Poise}$$
$$\Delta\varrho = 0{,}01\ g\ \text{cm}^{-3}$$
$$\Delta\sigma = 1\ \text{dyn cm}^{-1}$$

Das sind sehr befriedigende Werte. Zunächst kommt die Zähigkeit vernünftig heraus; sie lag tatsächlich bei unseren Substanzen i. a. zwischen 0,01 und 0,1 Poise. (Ausnahme Glyzerin-Brenztraubensäure, auf welches Paar aber die Ausgangswerte der Abschätzung gar nicht zugeschnitten sind.) Und die Schätzwerte für $\Delta\varrho$ und $\Delta\sigma$ zeigen, daß sehr kleine Inkremente von ϱ und σ, die nur etwa $2 \ldots 10\%$ von $\varrho_2 - \varrho_1$ bzw. $\sigma_1 - \sigma_2$ auszumachen brauchen, als Antrieb für die beobachteten Bewegungen genügen. Es ist glaubhaft, daß solche Unterschiede von Dichte und Oberflächenspannung mit den lokalen

[10]) Auch die Oberflächenspannung nicht. Sie kann bei mischbaren Substanzen nur eine monomolekulare Schicht oben festhalten, und das nur dann, wenn die Grenzflächenenergien auf ein Molekül bezogen groß gegen kT sind, was bei unseren Flüssigkeiten nicht der Fall ist. — Dies steht nicht im Widerspruch zu der Tatsache, daß bei unmischbaren Substanzen die Grenzflächenkräfte eine Deckschicht von endlicher Dicke stabil tragen können. — Man kann sagen: Auf das Molekül gerechnet sind die Grenzflächenkräfte praktisch unendlich stark gegen die Schwerkraft und die thermischen Energien i. a. groß gegen die Grenzflächenkräfte oder damit vergleichbar.

Konzentrationsunterschieden in Deckschicht und Wirbelzone verknüpft sind. — Die Bewegungen sehen für den Betrachter ziemlich stürmisch aus; die umgesetzten Energiebeträge sind aber klein.

4. Schlußbemerkungen

Unsere Interpretation der Vorgänge ist etwas verschieden von derjenigen, die Herr Jebsen-Marwedel gegeben hat.

Wir haben keine Erscheinungen beobachtet, welche zu ihrer Erklärung nach der Einführung einer „negativen Grenzflächenspannung" verlangen. Gäbe es etwas derartiges, dann würden Mischvorgänge an inneren Grenzflächen auftreten, an denen nur zwei Flüssigkeiten im Kontakt sind. Tatsächlich bestehen aber die Ausbreitungsvorgänge immer darin, daß die Kontaktstelle von drei Medien sich längs der Grenzfläche von zweien unter den dreien verschiebt.

Bei reinen Stoffen glauben wir den Mechanismus der Mischvorgänge im wesentlichen zu verstehen, was die sekundären, mit dem Auftreten von Instabilitäten verbundenen Prozesse anbelangt. Die theoretische Beschreibung der primären Ausbreitung mit Scherbewegung und primärer Mischung ist ein sehr schwieriges und noch gar nicht angegriffenes Problem. Der Mechanismus der Sekundärprozesse läßt sich sehr einfach charakterisieren: Es kommt zu Bewegungen, weil die Grenzflächenkräfte eine Konfiguration herstellen, welche gegenüber der Schwerkraft nicht stabil ist.

Bei Gemischen ist die Sachlage komplizierter. Das Hineinspielen der Diffusionsvorgänge mit verschiedenen Geschwindigkeiten für die verschiedenen beteiligten Stoffe führt zu ganz verwickelten Verhältnissen. Wir vermuten, daß auch in diesen Fällen das Zusammenwirken von (orthodoxen!) Grenzflächenkräften und Schwerkraft die Ursache der Bewegungen darstellt, und daß die Ausnahmen scheinbar sind, durch Diffusionseinflüsse vorgetäuscht werden. Wenn das stimmt, kann man für diese Bewegungen das einmal geprägte Wort „Barophorese" verwenden. Es scheint uns nichts unter unseren Versuchsresultaten ernstlich gegen eine solche Auffassung der „Faden"-Bewegungen zu sprechen, vieles dafür. Aber man kann vielleicht anderer Ansicht sein, und wir möchten bezüglich dieser noch recht undurchsichtigen Dinge keine zu dezidierten Behauptungen aufstellen.

Der Ausgangspunkt der ganzen Untersuchungen von Herrn Jebsen-Marwedel, auf dessen Publikationen wir aufgebaut haben, waren die Bewegungen in Glasschmelzen; die anderen Flüssigkeiten sollten ursprünglich nur als Modell dafür dienen. Es ist nicht klar, ob und wie weit man nun, nachdem man den Problemkreis etwas besser übersieht, an die Analogie noch glauben kann. Auf alle Fälle kann ein korrektes Modell für die Schmelzen nur in Flüssigkeiten bestehen, die verhältnismäßig zähe sind, zähe genug, um die Trägheitsterme in den Bewegungsgleichungen klein gegen die Zähigkeitsterme zu machen. Das Paar Glyzerin-Brenztraubensäure ist in dieser Beziehung einwandfrei und gibt auch tatsächlich im Kontakt mit der Gasphase ermutigende Resultate. Andererseits sind die Glasschmelzen komplizierte Gemische, und es hat sich ja schon bei Flüssigkeiten gezeigt, wieviel schwieriger es ist, deren Verhalten zu verstehen. Darüber hinaus spielen bei den Bewegungen von Glasschmelzen, speziell unter technologischen Bedingungen, eine Reihe von Faktoren eine Rolle, die bei den Modellflüssigkeiten gar nicht in Betracht gezogen zu werden brauchen. Wir denken an thermische Konvektionsströmungen, an örtlich verschiedene Dichte und Zähigkeit. Ob man von diesen Einflüssen bei den fraglichen Bewegungsvorgängen ganz absehen kann, und ob tatsächlich die Grenzflächenkräfte allein der wirksame Motor sind?

Man fühlt sich abschließend zu folgender Charakterisierung der Sachlage gedrängt. Gewisse Bewegungen in Glasschmelzen haben anscheinend mit Grenzflächenkräften und wahrscheinlich auch mit anderen Kräften, wie etwa der Schwere, zu tun. Andererseits kann man in Flüssigkeiten studieren, wie Grenzflächenkräfte und andere Kräfte im Verein zu allerlei Mischbewegungen führen können. Soweit geht die Analogie bestimmt. Will man aber die Mischvorgänge in den Glasschmelzen im einzelnen verstehen, dann bedarf es dazu weiterer Untersuchungen, die an der Schmelze selbst vorgenommen werden müssen, und bezüglich derer die „Modellversuche" an Flüssigkeiten bestenfalls Fingerzeige für die Mannigfaltigkeit der überhaupt bestehenden Möglichkeiten liefern können. Um ein Beispiel zu geben: die Versuche, über welche in Abschnitt 2/III berichtet wurde, legen die Frage nahe, ob es vielleicht auch bei Schmelzen sowohl im Inneren der Flüssigkeit wie an der Oberfläche zu Mischbewegungen infolge von Grenzflächenkräften kommen könnte. Man

sieht ein, daß sie nur durch Versuche und Beobachtungen an der Glasschmelze selbst beantwortet werden kann.

In der vorliegenden Arbeit wurde über die Bewegungen bei der Ausbreitung von vollkommen mischbaren Substanzen übereinander berichtet. — Es gibt auch gewisse eigenartige Mischbewegungen bei der Ausbreitung einer Substanz auf einer zweiten, wenn sie nur geringe wechselseitige Löslichkeit aufweisen (vgl. R. S. Burdon, Surface Tension and the Spreading of Liquids, Cambridge 1949: Ausbreitung von Anilin auf Wasser). Zwar steht fest, daß solche Bewegungen nur stattfinden, wenn und solange noch endliche Mengen der einen Flüssigkeit in der anderen gelöst werden können, spontane Mischbewegungen sind also an wechselseitige Löslichkeit gebunden. Wir haben aber, wie gesagt, bei den vorstehenden beschriebenen Versuchen nur den Fall der vollkommenen Löslichkeit behandelt und demnach in dieser Hinsicht die experimentellen Variationsmöglichkeiten nicht erschöpft. Eine systematische Untersuchung des Einflusses verschiedener Löslichkeit und verschiedener Energieverhältnisse dabei (Lösungswärme!) wäre zweifellos von Interesse. Auch einige Bemerkungen von Herrn Jebsen-Marwedel in einem kürzlich veröffentlichten Referat [Sprechsaal Keramik, Glas, Email **84**, 196 (1951)] weisen in dieser Richtung. — Im übrigen hat uns nach Abschluß unserer seinerzeitigen Versuche Herr Professor Smekal mehrfach eindringlich auf die fragliche und bedeutungsvolle Rolle der Löslichkeit und des mit der Lösung verbundenen Energieumsatzes für die bearbeiteten Mischvorgänge hingewiesen.

Die Anregung zu dieser kleinen Untersuchung ging von Herrn Professor A. Smekal aus, und wir haben ihm dafür und für sein aufmunterndes Interesse bei einer Reihe lehrreicher Diskussionen herzlichst zu danken.

Zusammenfassung

Es wird über Versuche zu den von H. Jebsen-Marwedel entdeckten Ausbreitungs- und Mischbewegungen berichtet. Durch überlegte Variation der belangreichen Parameter und Stoffeigenschaften kann man den Ursachen der unter mannigfachen Bedingungen auftretenden Bewegungen nachgehen. Sie resultieren (bei Paaren wechselseitig unbegrenzt löslicher Flüssigkeiten) offenbar aus einem Zusammenwirken von Oberflächen- und Zähigkeitskräften sowie der Schwerkraft. Obwohl der Mechanismus der Vorgänge zu kompliziert zu einer exakten quantitativen Behandlung ist, läßt sich sein Funktionieren durch eine Überschlagsrechnung plausibel machen.

Aus dem Institut für Physikalische Chemie und Kolloidchemie der Universität Köln

Zum Mechanismus der Emulsionspolymerisation

IV. Die Emulsionspolymerisation von Chloropren mit Hilfe von Poly-Chloropren-Keimen

Von R. Wintgen und L. Jürgen-Lohmann

(Eingegangen am 17. Mai 1951)

In den vorhergehenden Mitteilungen[1]) wurde die bei der Emulsionspolymerisation gefundene Proportionalität zwischen Teilchenzahl und Emulgatormenge durch die Annahme einer Keimwirkung der Emulgator-Mizellen erklärt. Nun soll geprüft werden, ob auch andere Mizellen als die der früher verwandten Emulgatoren Nekal und Natriumoleat als Keime wirken können.

Bei der Anwendung von Gold- und Zinnsäure-Sol, hergestellt durch Peptisation von Zinnsäuregel mit Natronlauge, als Keimlösung an Stelle von Nekal und Natriumoleat konnten wir keine Latices erhalten, weder bei dem Versuch, mit Styrol, noch bei dem Versuch, mit Chloropren eine Emulsionspolymerisation durchzuführen. Sowohl das zugesetzte Gold- wie das zugesetzte Zinnsäure-Sol koagulierten, bei der Anwendung von Styrol durch das im Ansatz unentbehrliche Persulfat, bei der Anwendung von Chloropren, wo der Persulfatzusatz unnötig ist, durch entstehende Säure.

Glatt verlief die Emulsionspolymerisation, wenn im Ansatz an Stelle von Nekal oder Natriumoleat normaler, also z. B. mit Nekal hergestellter Poly-Chloropren-Latex als Keimsol zugegeben wurde.

[1]) Wintgen, R. und G. Sinn, Kolloid-Z. **122**, 103 (1951). Wintgen, R. und L. Jürgen-Lohmann, Kolloid-Z. **122**, 144 (1951); **122**, 148 (1951).

Im folgenden gelten wieder dieselben Bezeichnungen wie in den vorhergehenden Mitteilungen, also

S, E, W = Gramm Chloropren, Nekal, Wasser im Ansatz
G = Gesamtgewicht des Ansatzes
s, e, w = Gramm Chloropren, Nekal, Wasser in 100 Gramm Ansatz
σ, ν = Gramm disperses Poly-Chloropren und Teilchenzahl aus 100 Gramm Ansatz
σ_L, e_L, ν_L = Gramm disperses Poly-Chloropren, Gramm Nekal und Teilchenzahl in 100 Gramm Latex
A = Ausbeute: Gramm disperses Poly-Chloropren aus 100 Gramm eingesetztem Chloropren
$\bar{k}$ = Mittelwert des Quotienten ν/e (s. Mitt. I, II, III)

$$\sigma = \sigma_L \frac{100 - s}{100 - \sigma_L} \quad (1) \qquad \nu = \nu_L \frac{100 - s}{100 - \sigma_L} \quad (2)$$

$$A = 100 \frac{\sigma}{s} \quad (3) \qquad \nu_{ber} = \bar{k} \cdot e \quad (4)$$

$$e_L = e \frac{100}{100 - (s - \sigma)} \quad [2] \quad (5)$$

In (5) sind $(s - \sigma)$ die Gramm Koagulat und $100 - (s - \sigma)$ die Gramm Latex aus 100 Gramm Ansatz[2]).

Versuch 1

Wir verwandten einen Poly-Chloropren-Keimlatex 70, hergestellt, wie in Mitt. III ausführlich beschrieben, ohne Puffer und Katalysator bei einer Badtemperatur von 54° und unter Verwendung von Nekal BXG III (s. Mitt. II). Dieser Keimlatex zeigte im Ultramikroskop nur einen Amikronenkegel, war also nicht auszählbar.

Keimlatex 70, amikroskopisch

S	E	W	G	s	e
105,08	9,820	200,00	314,90	33,37	3,118

σ_L	σ	e_L	ν_{ber}	$\nu_{L\,ber}$	A
32,86	32,61	3,142	$24{,}32 \cdot 10^{16}$	$24{,}51 \cdot 10^{16}$	97,7

Es ergeben sich s und e aus der Einwaage, σ_L durch Analyse. Daraus σ mit (1), e_L mit (5), ν_{ber} mit (4) unter der Voraussetzung, daß der Wert $\bar{k} = 8{,}7 \cdot 10^{16}$ aus Mitt. III auch bis in das amikroskopische Gebiet gültig ist. Aus ν_{ber} mit (2) $\nu_{L\,ber} \cdot A$ mit (3).

Mit diesem Keimlatex 70 wurde hergestellt:

Latex 71, submikroskopisch

Ansatz: 151,1 g Chloropren, 200,0 g Wasser und 53,7 g Keimlatex 70, enthaltend nach den vorgenannten Werten 17,65 g Chloropren und 1,687 g Nekal. Also

S	E	G	s	e
168,75	1,687	404,8	41,69	0,4167

σ_L	σ	ν_L	ν	A	k
39,22	37,63	$3{,}99 \cdot 10^{16}$	$3{,}83 \cdot 10^{16}$	90,3	9,2

[2]) Unter Vernachlässigung der in der kleinen Menge Koagulat vielleicht eingeschlossenen Nekalmenge.

σ_L durch Analyse, σ aus (1), ν_L durch Auszählung, daraus ν nach (2) · A mit (3), k gemäß (4). $\nu = 3{,}83 \cdot 10^{16}$ Amikronen müssen auch in dem in 100 g Ansatz 71 enthaltenen Keimsol 70 gewesen sein, wenn die Amikronen von Latex 71 nur durch Heranwachsen der Submikronen in Keimlatex 70 entstanden sind. Also

$$\nu_{ber} = 0{,}2451 \cdot 10^{16} \cdot 53{,}7/4{,}048 = 3{,}25 \cdot 10^{16}$$

gegen $\nu_{gem} = 3{,}83 \cdot 10^{16}$

Es sind demnach in Latex 71 rund 16% mehr Teilchen entstanden, als hätten entstehen müssen, wenn nur die Amikronen des Keimlatex 70 herangewachsen wären. Hätten aber die Amikronen von Keimlatex 70 überhaupt nicht als Keime gewirkt, wären also Amikronen geblieben und nicht zu Submikronen herangewachsen, wären statt dessen aber die aus dem Keimlatex stammende Nekalmenge nach (4) keimwirksam gewesen, so ergäbe sich

$$\nu_{ber} = 7{,}8 \cdot 10^{16} \cdot 0{,}4167 = 3{,}25 \cdot 10^{16},$$

also derselbe Wert für ν_{ber} wie vorher, als allein die Poly-Chloropren-Amikronen im Keimlatex als wirksam angesehen wurden.

Daß das in jedem Falle so sein muß, zeigt folgendes Schema

	In der zugesetzten Menge von Keimsol 70 wirksam		In Sol 71 entstehen
entweder	e Gramm Nekal	→	$\bar{k}$ e Submikronen
oder nach (4)	$\bar{k}$ e Amikronen	→	$\bar{k}$ e Submikronen

Bezeichnen wir die Zahl der Submikronen, die aus 100 g Ansatz hätten entstehen müssen, wenn alle Poly-Chloropren-Amikronen des zugesetzten Keimlatex wirksam gewesen, also zu Submikronen herangewachsen wären, mit ν_K, ihre Zahl, wenn nur das Nekal des Keimsols gewirkt hätte, mit ν_N, so ist

$$\nu_{gem} = 3{,}83 \cdot 10^{16}$$
$$\nu_K = 3{,}25 \cdot 10^{16}$$
$$\nu_N = 3{,}25 \cdot 10^{16}$$
$$\nu_K + \nu_N = 7{,}50 \cdot 10^{16}$$

Da $\nu_{gem} < \nu_K + \nu_N$, hat nicht die Gesamtzahl aller Amikronen des Keimsols und gleichzeitig alles Nekal des Keimsols an der Bildung der Submikronen des Latex 71 teilgenommen. Weil $\nu_{gem} > \nu_K$ und $\nu_{gem} > \nu_N$, war weder die Gesamtzahl aller Submikronen allein, noch alles Nekal allein wirksam, beide müssen vielmehr gleichzeitig, zumindest aber eines von beiden nur zu einem Bruchteil wirksam gewesen sein. Jedenfalls ist damit erwiesen, daß bei der Emulsionspolymerisation des Chloroprens Poly-Chloropren-Teilchen als Keime wirken können.

Wie viel von den ν_{gem} Submikronen im Latex 71 aus Amikronen des Keimsols entstanden sind, läßt sich nur in Grenzen angeben, nämlich höchstens ν_K und wenigstens $\nu_{gem} - \nu_N$ (Höchstbeitrag des Nekals zu ν_{gem}). Sind von ν_K Amikronen-Keimen p_K% zu Submikronen herangewachsen und haben p_G% von der Gesamtzahl ν_{gem} der ausgezählten Amikronen gebildet, so liegt

p_K zwischen 18% und 100%
p_G zwischen 15% und 85%

Zur Bewertung der Rechnung im einzelnen sei nochmals daran erinnert, daß die Bestimmung der Teilchenzahl im Ultramikroskop mit einem relativ hohen Maximalfehler (rd. 5%) behaftet sein kann.

Der Anteil des im Keimlatex vorhandenen Nekals ist in Versuch I nicht unerheblich. Dadurch tritt die uns hier in erster Linie interessierende Keimwirkung der Poly-Chloropren-Submikronen im Keimlatex nicht mit der erhofften Deutlichkeit hervor. Es schien daher wünschenswert, das Nekal aus dem Keimlatex wenigstens teilweise zu entfernen. Eine Möglichkeit dazu bietet die Ultrafiltration.

Die Ultrafiltrationsmethode

Wir benutzten eine seit langem bei uns bewährte Einrichtung.

Ein etwa 1 m langes Glasrohr endet oben in eine etwa 200 ccm fassende Kugel, die als Vorratsgefäß dient. An dem unteren passend erweiterten Ende des Glasrohrs wird mit einer guten Schnur ein Kollodiumsäckchen sorgfältig festgebunden und die Vorrichtung unter Vermeidung von Luftblasen bis in die Vorratskugel mit dem zu ultrafiltrierenden Sol gefüllt. Unter dem hydrostatischen Druck des Sols beginnt dieses zu ultrafiltrieren und im Glasrohr abzusinken. Wenn nur noch $^3/_4$ des Rohres mit Sol gefüllt sind, füllt man die Vorratskugel vorsichtig mit Wasser. Nach einiger Zeit bildet sich zwischen Sol und überstehendem Wasser eine scharfe Grenze, die langsam absinkt und schließlich stehen bleibt. Auf diese Weise wird das Sol konzentriert und ausgewaschen, wenn man in dem Maße, wie Ultrafiltrat abfließt, Wasser in die Kugel nachfüllt. Bei der Ultrafiltration und dem Auswaschen unserer Latices blieb die Geschwindigkeit des Wasserdurchtritts mehrere Tage lang konstant. Dabei ist die Herstellung[1]) geeigneter Kollodiumsäckchen von Wichtigkeit. Wir verwandten eine 5,5 proz. Lösung von sorgfältig getrockneter Nitrozellulose in einem Gemisch gleicher Teile von sorgfältig gereinigtem und getrocknetem Äther und Alkohol und trockneten die Säckchen vor dem Lösen von der Leere 11 Minuten an der Luft, dann 1 Minute im Exsikkator unter dem Vakuum der Wasserstrahlpumpe. Zum Schluß wurden die Säckchen sorgfältig gewässert.

[1]) Linnhoff, Wo., Kolloid-Z. **62**, 10 (1933).

Vor der Ultrafiltration der Latices ultrafiltrierten wir zunächst eine Lösung von 0,769 g Nekal in 50 ccm Wasser unter stetigem Nachfüllen von Wasser, wie oben beschrieben, um die Durchlässigkeit der Säckchen für Nekal zu prüfen. Nach 192 Stunden wurde die Filtration abgebrochen und die Nekalmenge im Filtrat bestimmt.

Dazu wird dieses mit etwas NaCl versetzt und zur Trockne eingedampft, der Rückstand in einer Porzellanschale innig mit NH_4NO_3 vermischt und dieses vorsichtig abgeraucht. Die zurückbleibenden vollkommen weißen Salze werden mit Wasser aufgenommen, nachdem das Abrauchen, wenn nötig, wiederholt worden ist. In der wäßrigen Lösung bestimmt man, wie üblich, durch Fällen mit $BaCl_2$ die Sulfat- und daraus die Nekalmenge.

Die Analyse ergab statt 0,769 g Nekal 0,764 g. Die Säckchen konnten also als für Nekal vollkommen durchlässig angesehen werden. Säckchen derselben Art wurden auch bei allen folgenden Ultrafiltrationen der Latices verwandt.

Versuch 2

Aus einem amikroskopischen Chloropren-Nekal-Latex 72 wird durch Ultrafiltration ein weitgehend von Nekal befreiter amikroskopischer Latex 73 hergestellt. Dieser dient (analog Versuch 1) als Keimlatex zur Herstellung eines submikroskopischen Poly-Chloropren-Latex 74.

Latex 72, amikroskopisch

S	E	W_l	G	s	c
94,450	10,011	300,00	404,46	23,35	2,475

σ_L	σ	e_L	ν_{ber}	$\nu_{L\,ber}$	A
22,75	22,57	2,494	$19{,}31 \cdot 10^{16}$	$19{,}46 \cdot 10^{16}$	96,7

Wie bei Keimlatex 70 eingewogen S, E, W; analytisch bestimmt σ_L; nach (4) berechnet $\nu_{L\,ber}$; daraus die anderen Werte.

Keimlatex 73, amikroskopisch

Von Latex 72 wurden 102,53 g, wie oben beschrieben, in einem Kollodiumsäckchen ultrafiltriert, mit Wasser ausgewaschen und konzentriert. Nach 111 Stunden wurde der Versuch abgebrochen. Unter der Wasserschicht hatte sich mit scharfer Grenze ein Latex-Konzentrat von der Konsistenz einer zähen Schmierseife gebildet; Volumen ungefähr 30 ccm. Es war vollständig reversibel und lieferte nach dem Zerteilen mit rund 150 ccm Wasser den Keimlatex 73.

Sein Gehalt an Chloropren betrug laut Analyse

$$\sigma_L = 13{,}27.$$

Ferner wurden im Ultrafiltrat 1,205 g Nekal gefunden. Dem Latex 72 waren also durch Ultrafiltration $102{,}53 \cdot 0{,}02494 - 1{,}205 = 1{,}352$ g Nekal entzogen worden, also 47,13% der vor der Ultrafiltration in ihm enthaltenen Nekalmenge.

Da keine Poly-Chloropren-Teilchen die Säckchenwand bei der Ultrafiltration passiert hatten, geht aus den σ_L-Werten von 72 und 73 hervor, daß

$$\nu_{L\,ber} = 19{,}46 \cdot 10^{16} \cdot 13{,}27/22{,}75 = 11{,}35 \cdot 10^{16}$$

und daß aus den 102,53 g Latex 72 durch Ultrafiltration und Wasserzugabe

$$102{,}53 \cdot 22{,}75/13{,}27 = 175{,}78 \text{ g Keimsol 73}$$

entstanden sein müssen. Darin sind $0{,}02494 \cdot 102{,}53 - 1{,}205 = 1{,}3521$ g Nekal (ursprüngliche Nekalmenge vermindert um die abfiltrierte). Also

$$e_L = 1{,}352/1{,}7578 = 0{,}7691.$$

Latex 74, submikroskopisch

Ansatz: 108,14 g Chloropren, 200,0 g Wasser und 51,42 g Keimlatex 73, enthaltend nach den vorgenannten Werten $0{,}1327 \cdot 51{,}42 = 6{,}823$ g Poly-Chloropren und $0{,}007691 \cdot 51{,}42 = 0{,}395$ g Nekal. Also

S	E	G	s	e
114,96	0,3955	359,56	31,97	0,1100

σ_L	σ	ν_L	ν	A	k
28,37	26,94	$2{,}26 \cdot 10^{16}$	$2{,}15 \cdot 10^{16}$	84,3	$20 \cdot 10^{16}$

Alle Werte entsprechend Latex 71 bezeichnet.

Die Ausbeute ist nur wenig niedriger als bei den in Mitt. III beschriebenen Latices. Der Faktor k hingegen ist wesentlich größer als der dort gefundene Mittelwert $\bar{k} = 7{,}8 \cdot 10^{16}$. Es ist also ein Latex entstanden, dessen Teilchenzahl nicht durch die Menge des im Ansatz vorhandenen Emulgators bestimmt wird.

Wäre der Latex 74 nur durch Heranwachsen der zugegebenen submikroskopischen Poly-Chloropren-Keime von Latex 73 entstanden, so dürfte sich deren Zahl während der Emulsionspolymerisation nicht geändert haben. Für Latex 74 wäre dann unter Berücksichtigung, daß 39,56 g Latex 74 durch Zusatz von 51,42 g Keimlatex 73 entstanden sind,

$$\nu_{ber} = 0{,}1135 \cdot 10^{16} \cdot 51{,}42/3{,}5956 = 1{,}62 \cdot 10^{16}$$

gegenüber dem gemessenen $\nu = 2{,}15 \cdot 10^{16}$

Der gemessene Wert ist also höher, höher auch als der Wert

$$\nu_{ber} = 7{,}8 \cdot 10^{16} \cdot 0{,}1100 = 0{,}86 \cdot 10^{16},$$

der sich bei alleiniger Wirksamkeit des Nekals nach (4) ergeben würde.

Das in der Tabelle, wie in Versuch 1, zusammengestellte Gesamtergebnis ist qualitativ dasselbe wie dort. Diesmal tritt aber die Wirksamkeit der Poly-Chloropren-Teilchen des Keimlatex wegen der rd. 50% geringeren Nekalmenge des Keimlatex, wie erwartet, deutlicher hervor:

$$\nu_{gem} = 2{,}15 \cdot 10^{16}$$
$$\nu_K = 1{,}62 \cdot 10^{16}$$
$$\nu_N = 0{,}86 \cdot 10^{16}$$
$$\nu_K + \nu_N = 2{,}48 \cdot 10^{16}$$

p_K zwischen 79 und 100

p_G zwischen 60 und 76

In Sol 74 ist also die gemessene Zahl der Submikronen wieder kleiner, als wenn alle Amikronen und das gesamte Nekal des Keimlatex wirksam gewesen wäre, aber größer, als wenn nur alle Amikronen herangewachsen wären, oder nur alles Nekal gewirkt hätte. Wieder haben beide zu den Amikronen in Latex 74 beigetragen. Diesmal aber haben weit mehr von den zugesetzten Amikronen, nämlich mindestens 79%, die Rolle von Keimen gespielt und mindestens 60% der Teilchen des Endlatex geliefert.

Versuch 3

In Versuch 2 war angenommen worden, daß ν, die Teilchenzahl aus 100 g Ansatz, auch im amikroskopischen Gebiet noch nach (4) mit $\bar{k} = 7{,}8 \cdot 10^{16}$ berechenbar sei. Ferner wurde vorausgesetzt, daß das nicht auszählbare Sol 72 dadurch, daß es durch Ultrafiltration bis zu einer Gallerte eingeengt und dann wieder in Wasser zerteilt wurde, seine Teilchenzahl nicht geändert hätte, daß also die Teilchenzahl in dem so entstandenen Keimlatex dieselbe war wie im Ausgangssol 72. Zur Vermeidung beider Unsicherheiten wurde nun ein auszählbares, also submikroskopisches Ausgangssol angewandt. Im übrigen ist die Versuchsanordnung wie in Versuch 2.

Wir gingen aus von Latex 33 der Mitt. III. Die dazu gehörigen Daten seien nochmals aus Mitt. III zusammengestellt und bedürfen keiner näheren Erläuterung.

Latex 33, submikroskopisch

S	E	W	G	s	e
145,02	3,106	250,0	398,13	36,43	0,7802

σ_L	σ	e_L	ν_L	ν	A
34,20	33,06	0,8074	$7{,}04 \cdot 10^{16}$	$7{,}29 \cdot 10^{16}$	90,70

ν_L ist diesmal gemessen und daraus ν nach (4) berechnet. Alles andere wie vorher.

Keimlatex 75, submikroskopisch

58,62 g Latex 33 wurden in einem Kollodiumsäckchen wie oben ultrafiltriert, konzentriert und mit Wasser ausgewaschen. In 744 Stunden waren etwa 5 Liter durchgelaufen. Die dann entstandene zähe Latexmasse ließ sich vollständig in Wasser zu einem Latex von 185 g zerteilen: Keimlatex 75. Dieser Keimlatex enthält demnach in 100 g 3,156 mal weniger Polstyrol als Ausgangslatex 33.

	σ_L	ν_L
berechnet aus Latex 33	10,84	$2{,}23 \cdot 10^{16}$
laut Analyse bzw. Auszählung	10,82	$2{,}25 \cdot 10^{16}$

Damit ist das Bedenken, der Latex möchte bei der Ultrafiltration, dem Konzentrieren und Wiederauflösen eine Änderung der Menge des Poly-Chloroprens und der Teilchenzahl erleiden, behoben.

Im Ultrafiltrat von 58,62 g Latex 33, enthaltend $58{,}62 \cdot 0{,}008074 = 0{,}4733$ g Nekal, sind 0,238 g Nekal gefunden worden. Also diesmal durch Ultrafiltration entfernt 50,3%. In 185 g Keimlatex demnach $0{,}4733 - 0{,}238 = 0{,}2353$ g Nekal, mithin

$$e_L = 0{,}1272.$$

Latex 76, submikroskopisch

Ansatz: 103,93 g Chloropren, 200,0 g Wasser und 101,65 g Keimlatex 75, enthaltend nach den gemessenen Werten für σ_L und ν_L von vorher $0{,}1084 \cdot 101{,}65 = 11{,}00$ g Poly-Chloropren und $0{,}001272 \cdot 101{,}65 = 0{,}1293$ g Nekal. Also

S	E	G	s	e
114,93	0,1293	405,58	28,34	0,03188

σ_L	σ	ν_L	ν	A	k
22,55	0,2086	$0{,}808 \cdot 10^{16}$	$0{,}748 \cdot 10^{16}$	73,6	$23 \cdot 10^{16}$

wieder alle Werte entsprechend Latex 71 bezeichnet.

Die Polymerisation verlief normal. Es entstand jedoch relativ viel Koagulat. Der Latex war nach der Herstellung nur 6 Tage beständig und koagulierte dann wohl wegen der Größe der Teilchen und des sauren Charakters der Poly-Chloropren-Latices. (Mitt. III, S. 149).

k ist wesentlich größer als bei den Chloropren-Nekal-Latices von Mitt. III. Die Teilchenzahl richtet sich also nicht nach der Menge des in den Ansatz gegebenen Nekals.

Wären bei der Bildung von Latex 76 nur die zugesetzten Poly-Chloropren-Keime wirksam gewesen, so ergäbe sich

$$\nu_{ber} = 0{,}0225 \cdot 10^{16} \cdot 101{,}65/4{,}0558 = 0{,}564 \cdot 10^{16},$$

bei alleiniger Wirksamkeit des Nekals

$$\nu_{ber} = 7{,}8 \cdot 10^{16} \cdot 0{,}03188 = 0{,}249 \cdot 10^{16}.$$

Gesamtergebnis, diesmal noch überzeugender als im Versuch II, ist also

$$\nu_{gem} = 0{,}748 \cdot 10^{16}$$
$$\nu_K = 0{,}564 \cdot 10^{16}$$
$$\nu_N = 0{,}249 \cdot 10^{16}$$
$$\nu_K + \nu_N = 0{,}813 \cdot 10^{16}$$
$$p_K \text{ zwischen 88 und 100}$$
$$p_G \text{ zwischen 67 und 75.}$$

Mindestens also 88% der zugegebenen Poly-Chloropren-Submikronen haben als Keime gewirkt, mindestens 67% der Teilchen des Endlatex sind aus Poly-Chloropren-Keimen entstanden.

Je mehr also das Nekal aus dem Keimlatex entfernt wird, je weniger Nekal im Ansatz des Endsols vorhanden ist, um so deutlicher tritt, wie eine Zusammenstellung der drei Versuche zeigt, in Erscheinung, daß alle zugesetzten Poly-Chloropren-Mikronen als Keime gewirkt haben.

Versuch	Nr.	e	p_K
I	71	0,4167	18—100
II	74	0,1100	79—100
III	76	0,0319	88—100

Die Mitwirkung des im zugesetzten Keimlatex enthaltenen Nekals bei der Entstehung des Endlatex kommt vielleicht so zustande.

Bei der Emulsionspolymerisation wird ein Teil des Emulgators in die heranwachsenden Teilchen eingelagert und liefert an der Oberfläche ihre Ladung. Dieses Nekal steht im Gleichgewicht mit dem in der intermizellaren Flüssigkeit. Wird bei der Herstellung eines Keimsols mit geringem Nekalgehalt das durch Ultrafiltration gewonnene Konzentrat im Säckchen mit Wasser ausgewaschen, so wird der intermizellaren Flüssigkeit fortlaufend Nekal entzogen, also das Gleichgewicht dauernd gestört. Zu seiner Wiederherstellung liefern die Teilchen beständig Emulgator nach. Dieser Prozeß muß schließlich zu einer Erschöpfung der Teilchen an Nekal, also zu ihrer Entladung und Koagulation führen. Tatsächlich wurde diese Erscheinung bei einem zu diesem Zwecke angesetzten Sol nach 840stündiger Ultrafiltration beobachtet.

Bei den zur Herstellung der Endlatices benutzten Keimsolen wurde die Ultrafiltration nach der Entfernung von rd. 50% ihres Nekalgehaltes abgebrochen und das Konzentrat in Wasser zum Keimsol zerteilt. In diesem stellte sich dann das Gleichgewicht zwischen dem Nekal der Teilchen und dem in der intermizellaren Flüssigkeit erneut ein. Nur der in der intermizellaren Flüssigkeit befindliche Anteil des Nekals kann zur Neubildung von Kolloidteilchen dienen.

Es hat sich also ergeben, daß die Teilchen des Keimlatex herangewachsen sind, bei Versuch I und II von Amikronen zu Submikronen. Außerdem hat ein gewisser Anteil des im Ansatz vorhandenen Nekals, nämlich der in der intermizellaren Flüssigkeit befindliche, zur Neubildung von Teilchen geführt. Eine geringe Heterodispersität der Endlatices wurde beobachtet.

Zusammenfassung

Bei der Emulsionspolymerisation des Chloroprens können Poly-Chloropren-Amikronen und -Submikronen die Funktion eines sogenannten Emulgators übernehmen.

Hohlraumsysteme I/2

Die stereometrische Struktur in Gegenwart und unter Ausschluß von Luft hergestellter Nitrozellulose-(Kollodium-)Membranen

Von F. Peters (Hagen)

Mit 8 Abbildungen

(Eingegangen am 19. Mai 1951)

Bei der Untersuchung des Luftgehaltes von Nitrozellulose-(Kollodium-)Gelen und Membranen[1]) war festgestellt worden, daß bei der Austrocknung einer mit Luft gesättigten Kollodiumlösung weder eine Anreicherung, noch eine meßbare oder sichtbare Ausscheidung der Luft in dem Organogel oder dem Trockengel erfolgt. Auf Grund theoretischer Überlegungen über die Möglichkeiten einer Blasenbildung und über die Aufrahmgeschwindigkeit von Luftblasen in der Membran erschien es jedoch nicht überflüssig zu untersuchen, wie sich die An- bzw. Abwesenheit von Luft bei der Membranbildung auswirkt. Daher wurde eine Reihe von Kollodiummembranen als Modellsubstanzen bei Gegenwart, und zum Vergleich bei Ausschluß, von Luft hergestellt und auf ihre stereometrische Struktur, d. h. auf die Struktur des unter diesen Bedingungen entstandenen Kapillarsystems untersucht.

I. Die Herstellung der Kollodiummembranen

Aus einer käuflichen 4 proz. Kollodiumlösung „Zur Herstellung von Membranen zur Dialyse" von Schering und Kahlbaum wurden nach 3 verschiedenen Verfahren mehrere Membranen hergestellt, die man in zwei Gruppen zusammenfassen und kurz als „Freiluftmembranen" und als „Vakuummembranen" bezeichnen kann:

Freiluftmembranen wurden erhalten durch 1. Trocknung an ruhender Luft und 2. Trocknung in strömender Luft.

Vakuummembranen wurden erhalten durch 3. Trocknung im Vakuum.

1. Trocknung an ruhender Luft

20 ccm der Gießlösung wurden in einem auf 20° C temperierten Raum auf einer entfetteten und nivellierten, kreisrunden Spiegelglasplatte ausgegossen, zur gleichmäßigen Ausbreitung einige Zeit mit einer Glasglocke abgedeckt, nach Entfernung der Glocke 12 Stunden sich selbst überlassen und dann in destilliertem Wasser gewässert bzw. unter Zusatz einiger Tropfen Formalin aufbewahrt.

2. Trocknung in strömender Luft

Dieses Verfahren entspricht genau der in Teil 1 beschriebenen Arbeitsweise[1]). Die hierbei verwendete Apparatur ist eine Abwandlung und Verbesserung[2]) der von Manegold und Hofmann[3]) und von Manegold[4]) beschriebenen Anordnung.

3. Trocknung im Vakuum

Der Aufbau der Apparatur, die eine Weiterentwicklung der von Manegold[4]) angegebenen Anordnung darstellt, ist aus Abb. 1. ersichtlich.

Unter einer vollkommen evakuierten Glasglocke (84) wurde eine anfangs beim Evakuieren eingefrorene, dann vorsichtig aufgetaute Gießlösung (83) auf eine nivellierte Glasplatte (85) ausgegossen. Zur Verhinderung einer vorzeitigen Austrocknung der Gießlösung beim Ausgießen wurde die Glasglocke aus dem Gefäß (88) zuvor mit Alkohol-Äther-Dampf angefüllt. Nach gleichmäßiger Ausbreitung der Lösung wurden die Lösungsmitteldämpfe bei einer genau eingestellten Strömungsgeschwindigkeit (90) in zwei mit flüssiger Luft gekühlten Ausfriertaschen (92, 93) ausgefroren. Mitgerissene, z. T. aus der Gießlösung stammende Luftreste wurden von Zeit zu Zeit aus dem Fang (94) abgesogen. Bei einem bestimmten, an dem Manometer (87) ablesbaren Enddruck in der Apparatur wurde der Versuch unterbrochen, und nach dem Einlassen von Luft wurde die Membran rasch entnommen und gewässert.

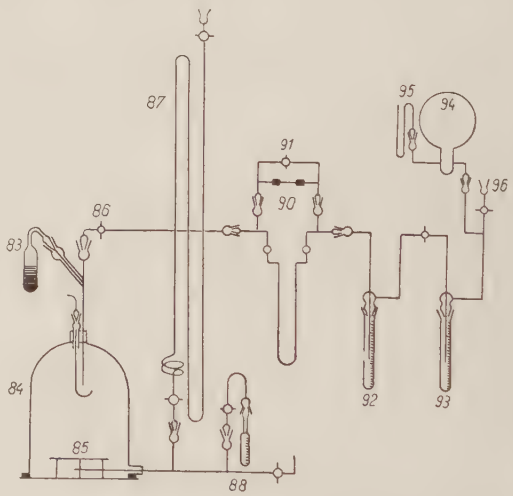


Abb. 1 Apparatur zur Herstellung von Membranen im Vakuum

4. Die Herstellungsbedingungen

Die Herstellungsbedingungen der nach diesen Verfahren erhaltenen Membranen sind in den Tab. 1 und 2 zusammengestellt. Darin bedeuten:

Nr.: Ordnungsnummer der Membran

G_F : Menge der Gießlösung in g

u_L : Strömungsgeschwindigkeit der Trockenluft in cm^3/min

[1]) Peters, F., Kolloid-Z. **122**, 37 (1951).
[2]) Manegold, E., unveröffentlicht.
[3]) Manegold, E. und R. Hofmann, Kolloid-Z. **50**, 22 (1930).
[4]) Manegold, E., Kolloid-Z. **61**, 140 (1932).

u_D : Strömungsgeschwindigkeit der Lösungsmitteldämpfe in cm³/min

$(\Pi_D)_E$: Enddruck in der Vakuumapparatur in mm Hg

t : Trockenzeit in Minuten

v_L : Zur Trocknung insgesamt verwendete Luftmenge in Liter

v_F : Volumen des Kondensats in cm³

a) Freiluftmembranen (Versuchstemperatur ca. 20° C, Luftdruck ca. 750 Hg)

Die beiden Serien Freiluftmembranen unterscheiden sich voneinander durch die Menge des Aufgusses und die Strömungsgeschwindigkeit der Trockenluft u_L. Innerhalb der Serien wurde die Trockenzeit zur Erzielung einer verschiedenen Porosität abgestuft.

Tabelle 1
Herstellungsbedingungen für Freiluftmembranen

	Nr.	G_F	u_L	t	v_L
Ruhende Luft	20	15,5	—	720	—
Strömende Luft	1	19,5	100	105	10,5
Serie I	2	19,0	150	135	20,2
	3	19,0	105	222	22,3
	4	19,0	330	150	50,0
Serie II	22	15,5	325	45	14,6
	23	15,5	325	120	39,0
	24	15,5	325	200	65,0
	25	15,5	325	300	97,5
	26	15,5	325	150	48,8
	27	15,5	325	170	55,3

b) Vakuummembranen

Die Porosität wurde durch Eintrocknung bis zu verschiedenen Enddrucken $(\Pi_D)_E$ in der Apparatur abgestuft. Die Strömungsgeschwindigkeit der Lösungsmitteldämpfe wurde stets konstant gehalten und betrug für die Membranen 101—104: 200 ccm/min., für die Membranen 121—125: 445 ccm/min.

Tabelle 2
Versuchsbedingungen bei der Herstellung von Vakuummembranen

	Nr.	u_D	G_E	$(\Pi_D)_E$	t	V_F
Serie I	101	200	19,5	90	190	16,0
	102	200	19,0	70	203	16,7
	103	200	19,0	40	362	20,2
	104	200	19,5	12,5	505	21,8
Serie II	121	445	22,2	110	160	16,0
	122	445	22,2	80	192	18,8
	123	445	21,6	40	260	26,1
	124	445	22,6	4	440	
	125	445	21,0	25	323	25,7

II. Untersuchung der Membranen

Ein Bild von dem Aufbau der nach den verschiedenen Verfahren hergestellten Membranen und Anhaltspunkte über den Einfluß des Luftgehaltes der Gießlösung auf die Membranstruktur geben uns die von Modellvorstellungen ausgehenden Berechnungen

der spezifischen Durchlässigkeit $Dd\eta$

der Gasdurchlässigkeit D_G

des Porenradius in der Membran und im Gel r_3

der Porenzahl/cm² N

der spezifischen inneren Oberfläche der Membranen $F_{i\,(spez)}$

des von 1 ccm Gerüstsubstanz eingeschlossenen Hohlraums H

1. Die spezifische Durchlässigkeit

Nach Manegold und Hofmann[3]) eignet sich die sog. spezifische Durchlässigkeit

$$D_{spez} = D \cdot d \cdot \eta \text{ cm}^2$$

mit D = Wasserdurchlässigkeit der Membran cm³/cm² · sek. · g*/cm²; d = Membrandicke in cm; η = Viskosität der durch die Membran strömenden Flüssigkeit, in unserem Fall Wasser, in g*sek./cm².

gut zur vergleichenden Kennzeichnung von Membranen.

Sie ist als eine für die Membran konstante Größe unabhängig von der Membrandicke, von der Versuchstemperatur und von der Art der verwendeten Flüssigkeit. Ihre Berechnung setzt die Kenntnis der Membrandicke und der Wasserdurchlässigkeit voraus.

Die Membrandicke wurde nach der ebenfalls von Manegold und Hofmann angegebenen Formel

$$d = \frac{\frac{G_t}{1{,}6} + (G_n - G_t)}{F}$$

mit G_t = Trockengewicht der Membran in g; G_n = Naßgewicht der Membran in g; F = Membranfläche in cm²; 1,6 = spez. Gewicht des Kollodiums.

errechnet.

Die Wasserdurchlässigkeit wurde in der in Abb. 2 dargestellten Apparatur[2]) gemessen und nach der Formel berechnet[5]):

$$D = \frac{Q}{F \cdot (p_e - p_a) \cdot t}$$

mit Q = Menge der filtrierten Flüssigkeit in cm³; $p_e - p_a$ = Druckdifferenz über der Membran in g*/cm² ≈ cm H_2O; t = Versuchszeit in sec.

Die zu untersuchende Membran war auf eine mit Filtrierpapier bedeckte Siebplatte gelegt und unter Zwischenschaltung von Gummiringen zwi-

[5]) Bjerrum, N. und E. Manegold, Kolloid-Z. 42, 97 (1927).

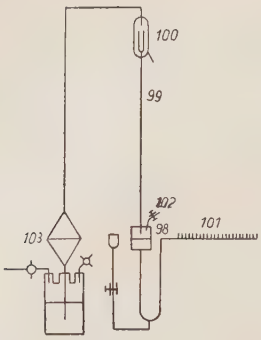


Abb. 2 Apparatur zur Messung der Wasserdurchlässigkeit

schen zwei Glasbechern eingespannt. (98). Die treibende Druckdifferenz wurde durch einen Überlauf (100) auf dem Druckrohr (99) konstant gehalten. Die Meßkapillare (101) zeigte die Menge des filtrierten Wassers an. Dieses wurde unter dem Druck einer Stickstoffbombe durch ein Filter (103) filtriert, dadurch zur Vermeidung eines Filtereffektes von Schweb- und Schleimstoffen befreit und in das Überlaufgefäß (100) gedrückt. Die Messungen wurden mehrmals wiederholt und auf Konstanz geprüft.

Das Hohlraumvolumen als ebenfalls charakteristische Membrangröße[5]), zu dem die spezifische Durchlässigkeit in Beziehung gesetzt wurde, wurde nach der Formel berechnet:

$$W = \frac{G_n - G_t}{F \cdot d}.$$

Die in der bezeichneten Weise ermittelten spezifischen Durchlässigkeiten der Freiluft- und Vakuummembranen stellt die Tab. 3 in der Spalte 5 zusammen.

Ein Teil der Membranen läßt kein Wasser mehr hindurchströmen, d. h. ist praktisch undurchlässig und scheidet daher von einer weiteren Betrachtung aus. Die spezifische Durchlässigkeit der übrigen Freiluft- und Vakuummembranen ist gleichlaufend mit der Trocknungszeit abgestuft. Sie liegt in der Größenordnung 10^{-14} und ändert sich in der Versuchsreihe relativ wenig. D_{spez} gegen das Hohlraumvolumen aufgetragen (Abb. 3), ergibt eine parabelartige Kurve, die erkennen läßt, daß die im Vakuum und die in strömender Luft getrockneten Membranen, abgesehen von geringen Streuungen, der gleichen Gesetzmäßigkeit folgen, gleichgültig, ob sie langsam (Membranen 1—4, 101 bis 104) oder schnell (Membranen 21—27, 121 bis 125) getrocknet wurden. Die Hohlraumstruktur wird danach nur durch den Grad der Austrocknung bestimmt, aber nicht von dem Weg, auf dem er erreicht wurde. Ob man also die Membranen unter Ausschluß von Luft herstellt oder nicht, ist gleichgültig. Dies schließt aus, daß etwa eine Blasenausscheidung aus der lufthaltigen Gießlösung[6]) oder aus dem im Organogel verbliebenen Alkohol beim Wässern unter Beeinflussung der Membranstruktur erfolgt wäre.

Tabelle 3

Strukturelle Eigenschaften von Freiluft- und Vakuummembranen

1 Nr.	2 d cm	3 G_t g	4 W	5 $D_{spez} \cdot 10^{14}$	6 H	7 m μ r_s	8 $N \cdot 10^{-10}$ $F_{i(spez)} \cdot 10^{-6}$	9 $O_{spez} \cdot 10^{-2}$	10
1	0,0142	0,034	0,85	4,79	5,46	11,67	9,88	2,17	1,14
2	0,0141	0,043	0,86	5,56	4,06	12,46	8 80	2,07	1,41
3	0,0128	0,033	0,83	3,96	4,91	10,69	11,52	2,33	1,56
4	0,0046	0,051	0,27	undurchl.					
20	0,0028	0,034	0,21	undurchl.					
22	0,0154	0,032	0,86	10,32	6,36	16,93	4,8	1,53	1,29
23	0,0115	0,033	0,81	4,49	4,29	11,53	9,71	2,11	1,75
24	0,0027	0,031	0,25	undurchl.					
25	0,0027	0,036	0,12	undurchl.					
26	0,0089	0,035	0,74	2,49	2,88	8,97	14,69	2,48	2,25
27	0,0069	0,034	0,69	1,09	2,19	6,18	28,57	3,33	2,86
101	0,0160	0,044	0,82	6,03	4,55	13,28	7,4	1,85	1,25
102	0,0127	0,036	0,81	2,89	4,39	9,22	15,25	2,65	1,58
103	0,0046	0,035	0,51	0,26	1,03	3,48	66,57	4,37	4,36
104	0,0024	0,036	0,09	undurchl.					
121	0,0189	0,042	0,86	10,75	5,95	17,36	4,63	1,48	1,06
122	0,0209	0,049	0,85	9,18	5,64	16,11	5,21	1,58	0,96
123	0,0155	0,042	0,82	5,57	4,69	12,74	8,09	1,94	1,20
124	0,0033	0,046	0,11	undurchl.					
125	0,0035	0,045	0,18	undurchl.					

[6]) Peters, F., Kolloid-Z. **122**, 37 (1951).

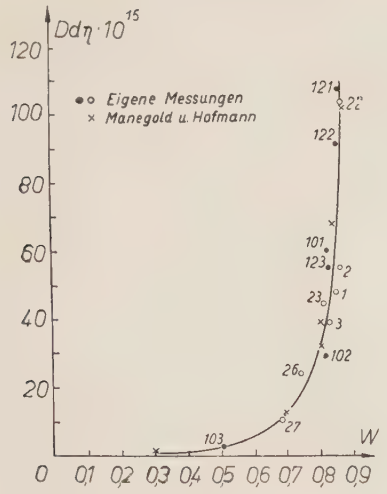


Abb. 3 Zusammenhang zwischen Hohlraumvolumen und spezifischer Durchlässigkeit von Kollodiummembranen

Die von Manegold und Hofmann[3]) vor einer Reihe von Jahren erhaltenen Werte der spezifischen Durchlässigkeit (Kreuze) passen sich in die wiedergegebene Kurve ein, ein Beweis, daß die Herstellung der Membranen an sich trotz aller Variablen reproduzierbar ist. Die Schwierigkeit ist nur die Herstellung von Membranen genau der gleichen oder einer bestimmten Durchlässigkeit.

2. Gasdurchlässigkeit

Die wasserundurchlässigen Membranen wurden mit der von E. Manegold[7]) beschriebenen Apparatur auf Gasdurchlässigkeit untersucht. Sie erwiesen sich jedoch sämtlich auch bei einer Druckdifferenz von 700 mm Hg für strömende Luft undurchlässig.

3. Der Radius der Membranporen

Unter der Voraussetzung, daß die Poren auf alle Raumrichtungen gleichmäßig verteilt sind, sich nicht gegenseitig durchschneiden, geradlinig verlaufen und kreisrund sind, wurde ihr Radius nach der von Bjerrum und Manegold[8]) angegebenen Formel

$$r_3 = \sqrt{\frac{24 \cdot D \cdot d \cdot \eta}{W}}$$

errechnet (Tab. 3, Spalte 7). Die Porenradien liegen in den Grenzen 3,5—17 mμ, ändern sich also nur um eine halbe Zehnerpotenz. Setzt man den Porenradius zum Hohlraumvolumen W in Beziehung (Abb. 4), so erhält man wieder eine parabelartige Kurve, in die sich die Freiluft- und die Vakuummembranen innerhalb einer gewissen Streubreite in gleicher Weise einpassen, und die genau der von Manegold und Hofmann[3]) ermittelten entspricht. Die Freiluft- und die Vakuummembranen gehorchen also den gleichen Bildungsgesetzen.

Setzt man den Porenradius r_3 zum Hohlraum H je ccm Membransubstanz in Beziehung, so resultiert gemäß

$$H = \frac{(G_n - G_l) \cdot \varkappa}{G_l} = \frac{W}{1 - W} = \frac{W}{S} = \frac{f(r^2)}{f'(r^2)}$$

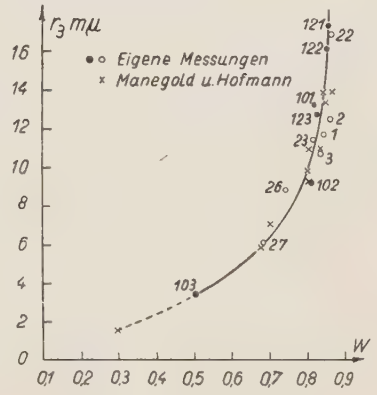


Abb. 4 Zusammenhang zwischen Hohlraumvolumen und Porenradius von Kollodiummembranen

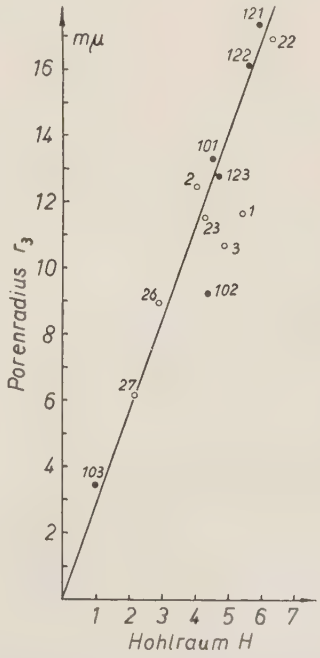


Abb. 5 Zusammenhang zwischen Hohlraum H und Porenradius von Kollodiummembranen

[7]) Manegold, E., Kolloid-Z. **78**, 129 (1937).
[8]) Bjerrum, N. und E. Manegold, Kolloid-Z. **53**, 5 (1927).

eine Gerade, die einen Unterschied in den Eigenschaften der Freiluft- und der Vakuummembranen ebenfalls nicht erkennen läßt (Abb. 5).

4. Die Porenzahl/cm² N

Die Porenzahl/cm² N, die nach der wieder für Modelle gedachten Formel[3])

$$N = \frac{W}{2\, r_3^{\,2} \cdot \pi}$$

berechnet wurde (Tab. 3, Spalte 8), liegt bei den Freiluft- und Vakuummembranen in der Größenordnung 10^{10} und steigt mit 1/W von $4{,}6 \cdot 10^{10}$ bis $66 \cdot 10^{10}$ an. Die Abhängigkeit vom Hohlraumvolumen ist für Vakuum- und Kollodiummembranen die gleiche (Abbild. 6).

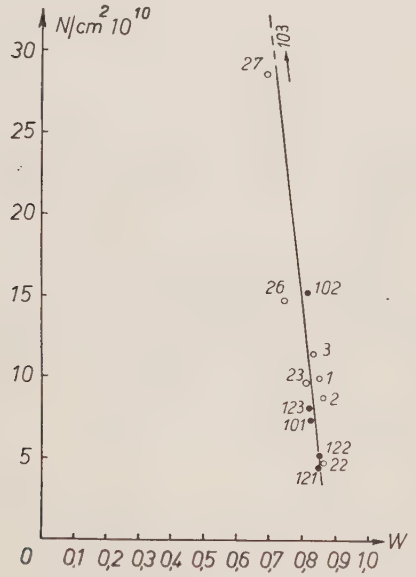


Abb. 6 Zusammenhang zwischen Hohlraumvolumen und Porenzahl/cm² von Kollodiummembranen

5. Die spezifische innere Oberfläche der Membranen

Bei einer Porendichte je cm² N gilt für die Wandfläche von N · F Poren mit einer Länge 1 cm in der Membranfläche F unter der Voraussetzung, daß die Poren kreisrund sind, sich nicht gegenseitig durchschneiden und eine glatte Oberfläche haben,

$$F_P = 2\, r_3 \cdot \pi \cdot 1 \cdot N \cdot F.$$

Setzt man weiter eine gleichmäßige Verteilung der Poren auf alle Raumrichtungen voraus, und ist, wie in unserem Fall, die Membranfläche groß gegenüber der Membrandicke, so verlaufen praktisch alle Poren von der Membranoberfläche zur Unterfläche[3]).

In diesem Fall nimmt der gesamte Hohlraum an dem Durchfluß einer Flüssigkeit teil. W_{eff} ist gleich W, und die mittlere Länge der Poren ist $l = 3\,d$ (d = Membrandicke). Setzt man die Werte für l und N ein, so findet man für die spezifische innere Oberfläche je cm³ einer Membran, deren Volumen F · d beträgt:

$$F_{i\,(spez)} = \frac{3\,W}{r} \text{ cm}^2/\text{cm}^3.$$

Die spezifische innere Oberfläche der untersuchten Membranen liegt ohne Ausnahme in der Größenordnung 10^6 cm²/cm³ = 100 m²/cm³ und ordnet sich für Freiluft- und Vakuummembranen in die gleiche Gesetzmäßigkeit ein (Abb. 7). Sie ändert sich mit 1/W in den Grenzen $1{,}48 \cdot 10^6$ bis $4{,}37 \cdot 10^6$.

Bei lamellarer Verformung beträgt die äußere spezifische Oberfläche einer Membran

$$O_{sp} = \frac{2}{d}.$$

Sie liegt für die untersuchten Membranen in der Größenordnung 10^2 und beträgt also $^1/_{10\,000}$ der inneren Oberfläche.

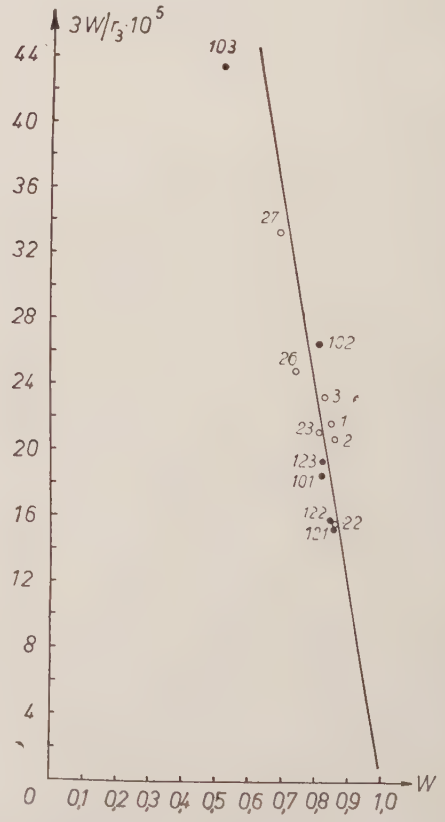


Abb. 7 Zusammenhang zwischen Hohlraumvolumen und spezifischer innerer Oberfläche von Kollodiummembranen

Wieweit man mit diesen auf Modellvorstellungen aufgebauten Berechnungen den wahren Verhältnissen nahekommt, läßt sich nicht ohne weiteres übersehen.

6. Hohlraum H je cm³ Membransubstanz

Eine gewisse Bestätigung dafür, daß die allen Berechnungen zugrunde liegenden Größen d = Membrandicke, $(G_n - G_t)$ = Wasseraufnahme und s = spez. Gewicht der Membransubstanz richtig ermittelt wurden, gibt die Abb. 10, in der der Hohlraum H je cm³ Membransubstanz gegen das Hohlraumvolumen W aufgetragen ist. Die Kurve stellt die Beziehung dar:

$$H = \frac{(G_n - G_t) \cdot s}{G_t} = \frac{W}{1 - W} \quad \text{mit } W = \frac{G_n - G_t}{F \cdot d}.$$

Die aus gemessenen Werten erhaltenen Kurvenpunkte (o—o) liegen auf der berechneten Kurve (Kreuze x—x). Freiluft- und Vakuummembranen gehorchen auch hier der gleichen Gesetzmäßigkeit.

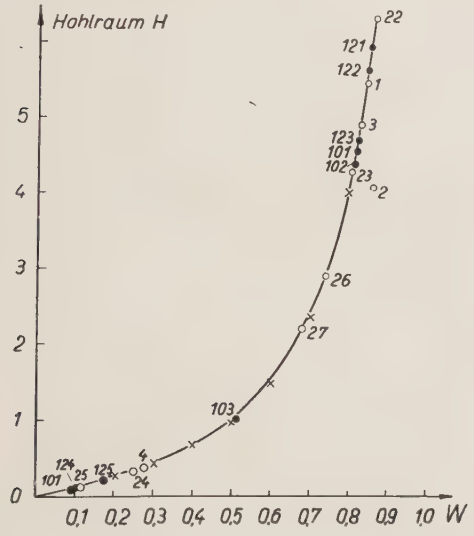


Abb. 8 Beziehung zwischen Hohlraumvolumen W und Hohlraum H je cm³ Gerüstsubstanz von Kollodiummembranen

7. Die Untersuchungen der stereometrischen Struktur der Kollodiummembranen haben also ergeben, daß die Vakuummembranen sich in allen Eigenschaften wie die Freiluftmembranen verhalten, abgesehen von den unvermeidlichen Streuungen. Dies bestätigt, daß sich während der Membranbildung und Wässerung keine Luftblasen ausscheiden, die das Membrangefüge beeinflussen. Ein Ausschluß von Luft, der nur eine experimentelle Erschwerung bedeutet, bringt demnach keinerlei Vorteile. Die durch die Gelatinierung vorgebildete Membranstruktur wird — unabhängig von der Anwesenheit der Luft — durch die Wässerung in ihren endgültigen Zustand übergeführt.

Zusammenfassung

Wenn auch bei der Untersuchung des Luftgehaltes von Kollodium-Alkogelen und -Membranen keine meßbare Anreicherung von Luft bei der Verdunstung des Lösungsmittels nachgewiesen werden konnte, so schlossen doch theoretische Überlegungen eine Ausscheidung und einen Verbleib von Gasblasen im Film nicht aus. Daher sollte die Untersuchung der stereometrischen Struktur von Kollodiummembranen entscheiden, ob eine Beeinflussung der Membranstruktur durch die Gegenwart oder den Ausschluß von Luft erfolgen kann. Eine Reihe von „Freiluftmembranen" wurde durch Eintrocknung einer Kollodiumlösung an ruhender Luft und in strömender Luft hergestellt und im Vergleich mit im Vakuum hergestellten „Vakuummembranen" auf

spezifische Durchlässigkeit $D_{spez.}$
Radius der Membranporen r_3
Porenzahl/cm² (Porendichte) N
spezifische innere Oberfläche $F_{i(spez)}$
Hohlraum H je cm³ Membransubstanz

untersucht.

Die für die Vakuummembranen gefundenen Werte liegen in der gleichen Größenordnung wie die für Freiluftmembranen geltenden und passen sich in gleicher Weise in die zum Hohlraumvolumen W bestehenden Gesetzmäßigkeiten — meist parabelartiger oder linearer Form — ein.

Demnach gelten für die Vakuummembranen gleiche Bildungsgesetze wie für die Freiluftmembranen, und ein Ausschluß von Luft bei der Entstehung der Membran übt keinen Einfluß auf die stereometrische Struktur aus.

Dies schließt aus, daß etwa bei der Verdunstung des Lösungsmittels aus der Gießlösung eine Anreicherung von Luft unter Ausscheidung von Gasblasen erfolgt ist, und man hat auf Grund des hohen Luftgehaltes filmbildender Lösungen[9]) keine Entstehung einer zusätzlichen Porosität zu befürchten.

Herrn Prof. Dr. Manegold, auf dessen Anregung hin die vorstehenden Untersuchungen am ehem. Institut für allgemeine und angewandte Kolloidkunde der T. H. Dresden ausgeführt wurden, sage ich hierfür und für die bei deren Durchführung gegebene Unterstützung herzlichen Dank.

[9]) Manegold, E. und F. Peters, Kolloid-Z. **101**, 1 (1942).

Aus dem Institut für Leichtmetalle, Zagreb, und dem Laborator. des Aluminiumwerkes Lozovac-Šibenik, Jugoslavien

Kolloidchemische Probleme bei der Trennung des Rotschlamms von der Aluminatlösung im Rahmen des Bayer-Verfahrens

Von E. Herrmann, I. Dvornik, O. Korelić und V. Matković

Mit 10 Abbildungen

(Eingegangen am 25. April 1951)

Einführung und Problemstellung

Über die beim alkalischen Aufschluß des Bauxits nach Bayer stattfindenden Reaktionen ist bisher in der wissenschaftlichen Literatur, obwohl das Verfahren eine dominierende Stellung in der Tonerdefabrikation einnimmt, nur vereinzelt berichtet worden. Bekanntlich wird nach Bayer der getrocknete und fein gemahlene Bauxit mit Natronlauge, beziehungsweise „Rückkehraluminatlauge" unter Druck aufgeschlossen, wobei die Hydroxyde des Aluminiumoxyds (Böhmit, Hydrargillit) unter Bildung von Natriumaluminat in Lösung gehen, während die in der Lauge unlöslichen Bestandteile, von denen ein Teil mit dem Aufschlußmittel in fester Phase reagiert, sich zu Aggregaten formieren, die im technischen Sprachgebrauch als „Rotschlamm" bezeichnet werden. Nach dem Aufschluß erfolgt Verdünnung des Reaktionsgemisches, welche erst die Rotschlammabscheidung durch Klärung ermöglicht. Gleichzeitig wird durch die Verdünnung die Löslichkeit von Tonerdehydrat in der Lösung stark erniedrigt und dadurch die Abscheidung im Rahmen des „Ausrührprozesses" ermöglicht[1]). Zahlreiche Erfahrungen aus der industriellen Praxis zeigen, daß bei einzelnen europäischen Bauxit-Sorten Schwierigkeiten bei der Trennung des Rotschlamms von der gebildeten Aluminatlösung entstehen. Von den jugoslavischen Bauxiten ist besonders der dalmatinische aus der Gegend bei Drniš für dieses Verhalten sehr charakteristisch. Dabei ist wesentlich, daß dieser Bauxit bei der Verarbeitung unter gleichen Bedingungen sehr unregelmäßige Werte in der Absetzgeschwindigkeit des Rotschlamms aufweist. Diese Schwankungen sind ein Hinweis für die Tatsache, daß es sich dabei um keine Stoff- sondern eine Zustandseigenschaft handelt.

Absetzvorgänge von festen Teilchen in einem flüssigen Medium werden unter dem Begriff Sedimentation zusammengefaßt und lassen sich in vielen Fällen auf strenge Gesetzmäßigkeiten zurückführen. Bei kugelförmigen Teilchen gilt das theoretisch ableitbare Stokessche Gesetz, welches für die Sedimentationsanalyse zur Bestimmung von Teilchengrößen große praktische Bedeutung hat. Die Gültigkeit des Stokesschen Gesetzes ist jedoch an gewisse Voraussetzungen gebunden: Zwischen den dispersen Teilchen dürfen weder anziehende noch abstoßende Kräfte wirksam sein. Das bedeutet, daß die Teilchen auch nicht koagulieren dürfen. Demgegenüber hat man es bei dem dispersen System Rotschlamm in Aluminatlösung mit einem Dispersionsmittel zu tun, welches einen starken Elektrolyten darstellt. Der lyophile Charakter der Schlammpartikel und ihre gegenseitige Wechselwirkung verursachen beim Absetzvorgang von Rotschlamm gänzlich andere Verhältnisse. Der Klärungsprozeß von Rotschlamm in Aluminatlösung besteht aus zwei wesentlichen Teilvorgängen, die streng voneinander getrennt werden müssen:

a) Einem Aggregierungs- (Koagulations-) prozeß, d. h. der Vereinigung von kleineren Teilchen zu größeren Aggregaten;

b) dem Fallen der aggregierten Teilchen unter dem Einfluß der Schwerkraft.

Der Ausdruck Koagulation wird, obwohl er gemäß der Definition von Smoluchovski[2]) auch für die vorliegenden Erscheinungen angewandt werden kann, mit Absicht vermieden. Dies geschieht mit Rücksicht darauf, weil das Wort Koagulation in der Literatur meist vorwiegend für die Beschreibung der Übergangszustände echter Sole in Gele verwendet wurde, während beim Aggregierungsprozeß des Rotschlamms der Gelzustand bereits bei Beginn der Klärung vorgebildet ist.

Unsere Untersuchungen führten zum Ergebnis, daß die Schwierigkeiten beim Ab-

[1]) Über die Grundlagen der Tonerdehydratabscheidung nach Bayer vgl. E. Herrmann und J. Stipetić, Z. anorg. Chem. **262**, 258 (1950) Hüttig-Festschrift.

[2]) M. v. Smoluchovski, Physikal. Z. **17**, 557, 585 (1916).

setzen des Rotschlamms aus Drniš-Bauxit auf Störungen des erstgenannten Teilvorgangs zurückgeführt werden müssen. Das Studium aller Erscheinungen, welche eine entscheidende Rolle auf die Aggregation des Rotschlamms ausüben, bilden daher den Gegenstand der vorliegenden Arbeit.

Überläßt man in einem zylindrischen Gefäß ein aus Rotschlamm und Aluminatlösung bestehendes Gemisch sich selbst, notiert in regelmäßigen Zeitabschnitten den prozentualen Anteil des Schlammvolumens zum Gesamtvolumen des Systems und trägt die erhaltenen Werte in ein Koordinatensystem ein, so erhält man Kurven von verschiedener Form, wie sie in Abb. 1 dargestellt sind. Die Gestalt solcher Kurven wird von sehr vielen Faktoren beeinflußt. Sie ist eine Funktion des Verhältnisses von Feststoffanteil zum Dispersionsmittel, ferner spielt die Struktur des Schlamms eine wesentliche Rolle, die wiederum weitgehend von den Verarbeitungsbedingungen beim Aufschluß des Bauxits beeinflußt wird. Für das System Rotschlamm in Aluminatlösung ist weiter von großer Bedeutung, daß die Wechselwirkungskräfte zwischen dispersem Anteil und Dispersionsmittel stark von der Konzentration der Aluminatlösung abhängen. Bekanntlich erfolgt im praktischen Betrieb die Verdünnung des Reaktionsgemisches mit Waschwasser von der Rotschlammwäsche, wobei sich gleichzeitig die Konzentration der Aluminatlösung, sowie der Feststoffanteil, ändert. Im Rahmen des Bayer-Verfahrens ist bei Verwendung einer bestimmten Bauxitsorte das Verhältnis von Feststoffanteil zum Dispersionsmittel als praktisch konstant anzusehen. Wird beispielsweise mit einem Molverhältnis (kaustischer Modul) $Al_2O_3 : Na_2O = 1 : 1{,}9$ gearbeitet und bei der Tonerdehydratabscheidung 50% der in der Lösung enthaltenen Tonerde abgeschieden, so besitzt die Rückkehraluminatlauge ein Molverhältnis 1 : 3,8. Beim neuerlichen Aufschluß muß wieder soviel Bauxit zugegeben werden, daß ein Molverhältnis 1 : 1,9 resultiert. Die in Abb. 1 dargestellten Absetzkurven beziehen sich auf eine konstante Rotschlammfestsubstanz und auf eine Konzentration der Aluminatlösung von 100 g Al_2O_3 per Liter und bringen die starken Unterschiede in der Aggregierbarkeit der Rotschlammpartikel zum Ausdruck.

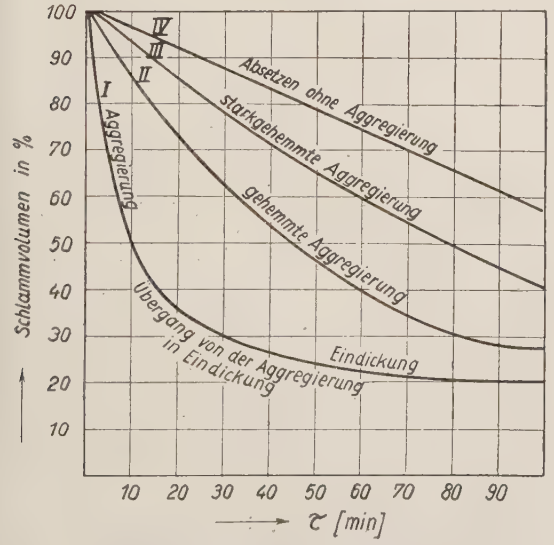


Abb. 1 Absetzkurven von Rotschlamm in Aluminatlösung gleicher Feststoffkonzentration mit verschiedener Aggregierbarkeit

Im Verlaufe der Untersuchungen wurde bald erkannt, daß das Problem der Aggregierbarkeit der Rotschlammteilchen vom Reaktionsverlauf beim Aufschluß des Bauxits im Autoklaven abhängt und daher mit dem Reaktionsmechanismus eng verbunden ist. Dabei spielen sich diese Reaktionen bereits beim Anheizen des Autoklaven ab.

Beschreibung der Untersuchungsmethodik[3])

a) Aufschluß des Bauxits

Die Versuchsbedingungen waren gänzlich dem Rahmen des Bayer-Verfahrens angeglichen.

Als Ausgangsmaterial für die Versuche diente Drniš-Bauxit von folgender Zusammensetzung: Glühverlust = 18,42%, SiO_2 = 2,20%, Fe_2O_3 = 22,85%, TiO_2 = 3,53%, CaO = 0,28%, V_2O_5 = 0,16%, P_2O_5 = 0,14%, Cr_2O_3 = 0,08%, Mn_2O_3 = 0,13%, SO_3 = 0,05%, Al_2O_3 = 52,21%. Als Aufschlußmittel diente sogenannte Rückkehraluminatlauge, deren Na_2O-Konzentration 270—300 g Na_2O/l (Molverhältnis $Al_2O_3 : Na_2O = 1 : 3{,}8$) betrug. Es kamen reine, sowie Betriebslaugen zur Anwendung. Auf diese Weise wurde der Einfluß von Fremdsalzen, welche sich stets in wechselnden Mengen in technischen Lösungen befinden, auf die Klärung festgestellt. Dieser ist gleichfalls von Bedeutung, jedoch spielt er nicht die entscheidende Rolle.

Für den Aufschluß wurde der Bauxit bei 300° 20 Minuten lang getrocknet und in einer Kugelmühle gemahlen. Da die Korngröße des gemahlenen Bauxits gleichfalls die Klärung wesentlich beeinflußt, so wurden von dem gemahlenen Bauxit durch Siebanalyse verschiedene Fraktionen hergestellt. Es wurden sowohl reine Siebfraktionen, als auch Mischungen verarbeitet. Nach der Temperaturvorbehandlung hatte der Bauxit noch einen Glühverlust von 12,8%. Der Einfluß der Trocknungstemperatur und Dauer der Trocknung wird in der vorliegenden Arbeit nicht behandelt. Der Einfluß der Temperaturvorbehandlung auf die Klärung ist für einzelne Bauxit-Sorten sehr verschieden. Bei Drniš-Bauxit liegen die Verhältnisse so, daß ungetrockneter und auf 300° getrockneter Bauxit (sofern die Trocknung nicht länger als eine Stunde dauert) unter gleichen Verarbeitungsbedingungen praktisch die gleiche Absetzgeschwindigkeit des Rotschlamms ergibt.

Für die Versuche diente ein elektrisch beheizbarer Laboratoriumsautoklav mit Rührwerk von ca. 5 l Arbeitsvolumen.

Bauxit und Aluminatlauge wurden jeweils in solchen Mengenverhältnissen miteinander vermischt, daß nach dem Aufschluß ein Molverhältnis $Al_2O_3 : Na_2O = 1 : 1{,}9$ resultierte. Das Rührwerk, welches von einem Elektromotor über eine Trans-

[3]) Nähere Einzelheiten, sofern sie hier nicht mitgeteilt sind, können eingesehen werden bei E. Herrmann, I. Dvornik, O. Korelić und V. Matković, Arhiv kem. **23** (1951) dzt. im Druck.

mission betrieben wurde, konnte durch Wechsel der Riemenscheiben auf verschiedene Umdrehungsgeschwindigkeiten des Rührers im Autoklaven eingestellt werden. Die Umdrehungsgeschwindigkeit spielt besonders bei großen Autoklaven, wo große Randgeschwindigkeiten auftreten, eine bedeutende Rolle, weil diese entscheidend den Reaktionsmechanismus beim Aufschluß des Bauxits und damit die Zustandseigenschaften der entstehenden Rotschlammgallerte beeinflußt. Das Anheizen des Autoklaven dauerte durchschnittlich 130—140 Minuten. Nachdem eine Temperatur von 180° erreicht war, wurde noch eine Stunde diese Temperatur gehalten.

Nach beendigter Autoklavreaktion wurde das Reaktionsgemisch mit Wasser auf eine Konzentration von 100 g Al_2O_3/l verdünnt. Aus später zu erläuternden Gründen wurde an Stelle von Wasser auch eine Lösung eines $Al(OH)_3$-Sols, welches nach Pauli und Schmidt[4]) hergestellt war, verwendet. Zur Messung der Absetzgeschwindigkeit des Rotschlamms wurde das verdünnte Reaktionsgemisch in einen Glaszylinder aus Jenaer Glas von etwa 35 cm Höhe und 3 cm Durchmesser eingefüllt und in einen Thermostaten, der auf 90° C angeheizt war, gestellt. Die Ablesung der Schlammhöhe erfolgte alle 5 Minuten.

Zur Beschleunigung der Aggregierung von Rotschlamm verwendet man in der Praxis oftmals geringe Mengen Mehl, welches dem Reaktionsgemisch nach dem Verdünnen zugegeben wird. Für die vorliegenden Versuche kam Kornmehl, sowie auch reine wasserlösliche Stärke zur Anwendung. Bei einigen Versuchen wurde das Mehl bereits in den Autoklaven zugegeben. Beide Stoffe wurden vor der Zugabe in wenig Wasser aufgeschlämmt.

b) Untersuchungen über die Peptisation des Rotschlamms

Wird ein Rotschlammpräparat nach dem Absetzen in der Aluminatlösung (ohne Mehlzusatz) durch Dekantation gewaschen, so bemerkt man bei steigender Verdünnung der Lösung (unterhalb 10 g Al_2O_3 und 15 g Na_2O) eine zunehmende Dispergierung der Teilchen, die sich immer langsamer in der Lösung absetzen, bis schließlich kontinuierlich bei weiterer Zugabe von Wasser intensive Peptisation erreicht wird. Dabei kann man aus der Absetzgeschwindigkeit, der Intensität der Trübung, bis zur vollkommenen Peptisation bei diesem kontinuierlichen Übergang 4 Effekte unterscheiden, die sich auf folgende Weise kennzeichnen lassen:

1. Beginnende Dispergierung der Aggregate. — Die suspendierten Teilchen sind noch mit dem Auge erkennbar.

2. Starke Dispergierung der Aggregate. — Die einzelnen Teilchen sind mit dem Auge nicht mehr zu unterscheiden; die Trübung ist meist im oberen Teil intensiver als im unteren.

3. Anfangseffekt der Peptisation. — Die Trübung ist vollkommen gleichmäßig und verändert nach 5 Minuten Stehen im Thermostaten nicht das Aussehen. Eine Schicht von 0,5 cm ist undurchsichtig.

4. Haupteffekt der Peptisation. — Die Trübung ist vollkommen regelmäßig und verändert sich nicht nach 15 Minuten im Thermostaten. Die Farbe des Peptisats ist wesentlich heller als die des Gels. Die Intensität der Trübung nimmt bei weiterer Verdünnung nicht mehr zu.

Auf diese Weise läßt sich durch kontinuierliche Zugabe von Wasser die Konzentration bestimmen, bei der die Peptisation beginnt, und bei welcher der Haupteffekt erreicht wird. Diese sogenannten Grenzkonzentrationen der Peptisation sind wesentlich von den Reaktionsbedingungen beim Aufschluß und von der Provenienz des Bauxits abhängig. Durch Peptisation läßt sich auf diese Weise die Rotschlammgallerte reversibel in den Solzustand überführen und gleichzeitig der prozentuale Anteil, welcher peptisierbar ist, feststellen. Dieser Anteil im Rotschlammgel bildet die kolloiddisperse Komponente, welche in der Hauptsache die Eigenschaften des Schlamms bei der Klärung bestimmt. Die peptisierbaren Teile des Schlamms, die sich am Anfang, in der Mitte und am Ende des Versuches loslösen, zeigen eine verschiedene analytische Zusammensetzung. Dieser Unterschied ist bei schlecht klärbarem Rotschlamm sehr ausgeprägt. Ferner zeigt ein Rotschlammpräparat, welches schlecht klärt, Inhomogenitäten in der analytischen Zusammensetzung. Der obere und untere Teil einer Schlammschicht zeigt Unterschiede in der Analyse, während bei gut klärbarem Schlamm diese Unterschiede sehr gering sind. Durch die Bestimmung der Grenzkonzentration der Peptisation und des peptisierbaren Anteils erhält man wertvolle Aufschlüsse über den kolloidchemischen Charakter des Schlamms. Die Untersuchungsmethodik ist bereits früher beschrieben worden[3]) [vgl. ferner bei Dvornik[5])]. Zwecks Vergleichbarkeit mit anderen Bauxiten wurde bei den Versuchen über die Peptisation auch bosnischer und herzegowinischer Bauxit verwendet.

Darstellung der Resultate

In Tabelle 1 sind verschiedene Analysen über die Zusammensetzung des Rotschlamms angeführt. Der stark erhöhte SiO_2-Gehalt einer Rotschlammkruste von der Wand und der Heizschlange des Autoklaven, sowie der unterschiedliche SiO_2-Gehalt der einzelnen Fraktionen, welche beim Waschen peptisieren, weist darauf hin, daß besonders die Kieselsäure beim Aufschluß ein kompliziertes Verhalten zeigt. Nach den Untersuchungen von Karšulin, Tomić und Lahodny[6]) ist im Drniš-Bauxit die Gesamtmenge der Kieselsäure nicht in freier, sondern in gebundener Form als Kaolinit ($Al_2O_3 . 2SiO_2 2H_2O$) vorhanden. Reiner Kaolinit ergibt, unter den gleichen Reaktionsbedingungen, wie sie beim Aufschluß des Bauxits vorhanden sind, eine Verbindung von der Zusammensetzung $2\,Na_2O \cdot 2\,Al_2O_3 \cdot 3\,SiO_2 \cdot 2\,H_2O$. Bei dieser Verbindung ist das Molverhältnis $Al_2O_3 : SiO_2$ gegenüber Kaolinit ein anderes.

[4]) Pauli, W. und E. Schmidt, Z. phys. Chem. **129**, 199 (1927).

[5]) Dvornik, I., Diplomarbeit 1951, technische Hochschule Zagreb.

[6]) Karšulin, M., A. Tomić und A. Lahodny, Jugoslavenska Akademija znanosti i umjetnosti, Rad **276**, 1 (1949).

Tabelle 1

Ergebnisse der Untersuchungen über die Zusammensetzung des Rotschlamms

Nr.	Bezeichnung des Präparates		Analyse in Proz. Glühverlust	SiO_2	Fe_2O_3	TiO_2	Al_2O_3	CaO
1	Schlammschicht einer Rotschlammgallerte, welche schlecht dekantiert	oberer Teil	9,16	3,81	55,40	7,35	18,26	—
2		unterer Teil	8,92	3,05	57,87	7,07	17,21	—
3	Schlammschicht einer Rotschlammgallerte, welche gut dekantiert	oberer Teil	8,11	2,47	63,23	8,34	13,62	1,05
4		unterer Teil	7,98	2,58	64,10	8,40	13,10	1,07
5	Getrocknete Rotschlammkruste von der Wand und der Heizschlange des Autoklaven	Wand	5,58	13,00	43,70	5,66	15,84	—
6		Heizschlange	6,67	15,25	34,84	6,07	17,94	—
7	Präparate des peptisierbaren Teils beim Waschen der Rotschlammgallerte	1. Fraktion	9,99	5,46	50,60	6,90	21,60	0,47
8		2. Fraktion	8,90	4,56	53,14	8,71	19,99	1,07
9		3. Fraktion	7,53	3,58	56,10	7,83	18,87	1,22
10	Rückstand der Rotschlammgallerte, welche nicht peptisierbar ist		12,24	1,18	40,35	3,77	40,07	2,04

Zu der gleichen Verbindung kann man auch gelangen, wenn man Lösungen von Natriumsilikat und Natriumaluminat miteinander vermischt und den entstandenen Niederschlag, welcher intermediär in kolloiden Dimensionen auftritt, filtriert. Die Identität beider Verbindungen ergibt auch die Röntgenanalyse[3]). Dieses Verhalten ist für die Aufklärung des Reaktionsmechanismus beim Aufschluß des Bauxits eine wesentliche experimentelle Stütze.

Tabelle 2

Angaben über den peptisierbaren Teil des Rotschlamms

Nr.	Bezeichnung des Bauxits	Peptisierbarer Anteil	Korngröße
1	dalmatinischer	77,1 Proz.	
2	dalmatinischer	77,1 Proz.	5 – 7 Proz. > 0,2 mm
3	dalmatinischer	77,7 Proz.	40 – 50 Proz. < 0,09 mm
4	dalmatinischer	86,3 Proz.	47 Proz. 0,6 – 1,0 mm 53 Proz. < 0,09 mm
5	dalmatinischer	75,8 Proz.	
6	herzegowin.	59,9 Proz.	100 Proz.
7	bosnischer	54,9 Proz.	0,09 - 0,15 mm

Tabelle 2 enthält die Resultate über den peptisierbaren Anteil des Rotschlamms bei verschiedener Teilchengrößenzusammensetzung des gemahlenen Bauxits. Zum Vergleich sind auch 3 verschiedene Bauxitsorten (dalmatinischer, bosnischer und herzegovinischer) gleicher Teilchengrößenzusammensetzung angeführt, die zeigen, daß der kolloide Charakter bei Drniš-Bauxit am stärksten ausgeprägt ist. Der peptisierbare Anteil des Schlamms wächst mit dem Dispersitätsgrad bei der Mahlung.

In der Abb. 2 ist auf der Abszisse die Dekantationszeit τ in Minuten, auf der Ordinate der prozentuale Anteil der Schlamm-

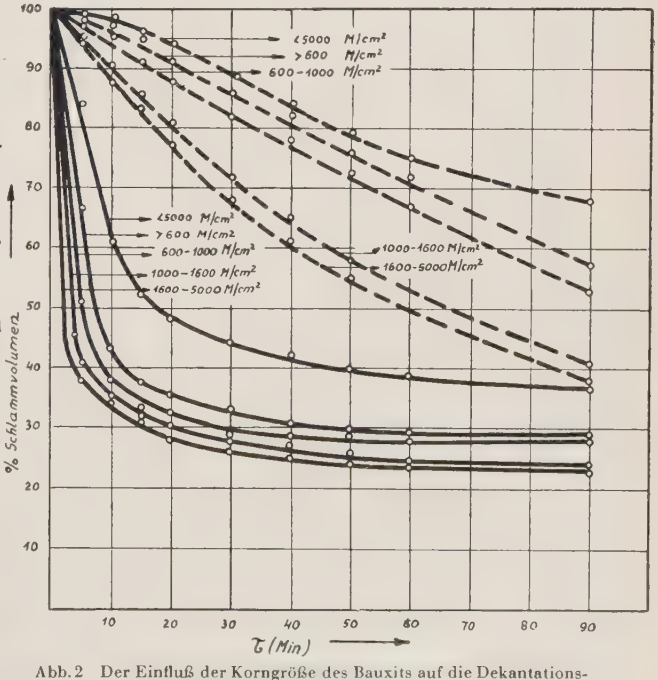


Abb. 2 Der Einfluß der Korngröße des Bauxits auf die Dekantationsgeschwindigkeit des Rotschlamms
M/cm² = Anzahl der Siebmaschen pro cm²

schicht eingetragen, und die einzelnen Kurven zeigen den Einfluß der Korngröße des gemahlenen Bauxits auf die Klärung des Rotschlamms. Die gestrichelt gezeichneten Kurven beziehen sich auf Versuche ohne Mehlzusatz, die voll ausgezogenen auf Versuche mit Mehlzusatz. (2 g Mehl auf 16 l verdünntes Reaktionsgemisch). Die verwendeten Siebfraktionen sind an den entsprechenden Kurven angeführt.

Abb. 3 zeigt die Abhängigkeit der Geschwindigkeit der Klärung des Rotschlamms von der Grenzkonzentration der Peptisation (angegeben in g Al_2O_3/l)[7]. Auf der Abszisse ist die Grenzkonzentration der Peptisation,

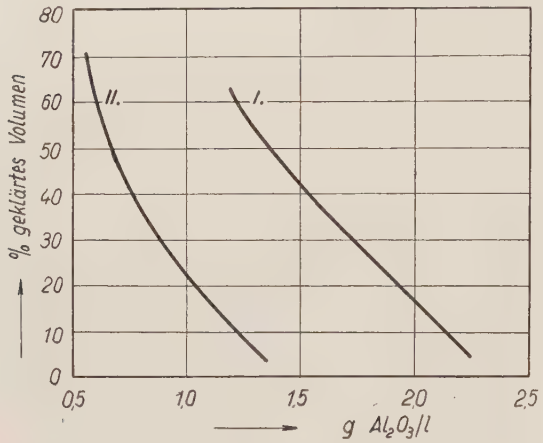


Abb. 3 Die Beziehungen zwischen Dekantationseigenschaften (Klärgeschwindigkeit) des Rotschlamms und der Grenzkonzentration der Peptisation

auf der Ordinate die Volumsprozente geklärter Aluminatlösung nach 30 Minuten Klärzeit eingetragen. Kurve I zeigt diese Abhängigkeit für den Anfangseffekt, Kurve II für den Haupteffekt der Peptisation. Die Unterschiede in der Absetzgeschwindigkeit des Rotschlamms wurden durch Variierung der Verarbeitungsbedingungen beim Aufschluß erreicht (vgl. dazu den nächsten Abschnitt). Aus den Resultaten ist zu ersehen, daß bei schlecht klärbarem Rotschlamm die Peptisation früher einsetzt (d. h. bei höheren Al_2O_3-Konzentrationen).

Durch steigende Zugabe von Mehl oder Stärke kann der peptisierbare Anteil des Schlamms zurückgedrängt, beziehungsweise die Peptisation ganz aufgehoben werden. Parallel damit sinkt die Grenzkonzentration der Peptisation. Diese Verhältnisse zeigt Abb. 4.

[7]) Da es sich stets um Aluminatlösungen mit dem Molverhältnis $Al_2O_3 : Na_2O = 1 : 1{,}9$ handelt, so läßt sich die entsprechende Konzentration an Na_2O aus den angeführten Resultaten leicht berechnen.

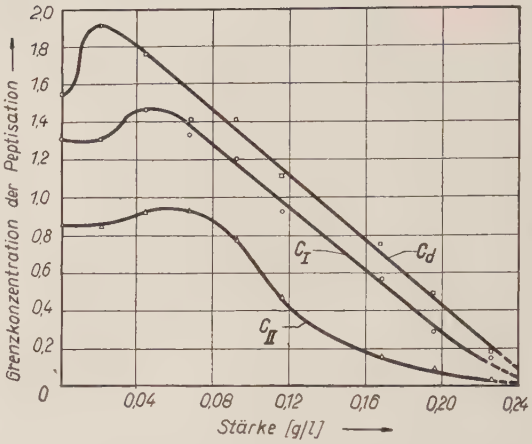


Abb. 4 Die Abnahme der Grenzkonzentration der Peptisation bei steigender Zugabe von Stärke

Auf der Abszisse ist die Anzahl g Stärke, welche per Liter verdünntes Reaktionsgemisch (Verdünnung 100 g Al_2O_3/l) zugegeben wurden, eingetragen, während die Ordinate die Grenzkonzentration der Peptisation in g Al_2O_3/l enthält. (Kurve C_d = starke Dispergierung der Aggregate; C_I = Anfangseffekt der Peptisation; Kurve C_{II} = Haupteffekt der Peptisation). Dabei ist bemerkenswert, daß sehr kleine Mengen Stärke (weniger als 0,04 g/l) die Peptisation begünstigen, die Kurven daher ein Maximum durchlaufen und dann abfallen. Die Kurven ergeben bei Extrapolation bis zur Abszisse mit verhältnismäßig guter Übereinstimmung den Wert 0,25 g Stärke. Das ist jene Zahl, welche irreversible Koagulation hervorruft. Rechnet man nicht auf g per Liter verdünntes Reaktionsgemisch, (was für praktische Zwecke günstiger ist), sondern auf g Stärke per g Rotschlammtrockensubstanz um, so beträgt dieser Wert 0,0062 g.

Über den Reaktionsmechanismus beim Aufschluß des Bauxits im Autoklaven

Bei dem vorliegenden Problem muß der Reaktionsmechanismus beim Aufschluß des Bauxits im Autoklaven zum Ausgangspunkt der Betrachtungen gewählt werden, da sich daraus alle Schwierigkeiten und Erscheinungen erklären lassen. Die experimentelle Erfahrung, daß der Rotschlamm oftmals selbst unter gleichartigen Reaktionsbedingungen mit sehr verschiedenartiger Geschwindigkeit klärt und dieses Verhalten für den praktischen Betrieb stets ein Gegenstand der Sorge bleibt, erfordert die Einbeziehung aller Einzelreaktionen, die sich beim Aufschluß des Bauxits abspielen, um

den Aggregierungsvorgang von Rotschlamm umfassend beschreiben zu können. Zum Verständnis und der Erfassung aller Reaktionsmerkmale ist es notwendig, folgende Faktoren heranzuziehen:

a) Die Struktur und Sekundärstruktur des Bauxits.

b) Die Art des Ablaufs der Reaktionen der Einzelkomponenten und ihre reaktionskinetischen Merkmale.

c) Die Struktur des Rotschlammgels und die Aufteilungszustände seiner Komponenten. Dabei muß besonders die Tatsache hervorgehoben werden, daß ein chemisch heterogenes Gemisch mehrerer Gele vorliegt, welche sich gegenseitig beeinflussen.

Die Strukturuntersuchungen über jugoslavische Bauxite, die von Karšulin, Tomić und Lahodny[6]) durchgeführt wurden, ergaben für Drniš-Bauxit folgende mineralogische Struktur: Hydrargillit = 18,35%; Böhmit = 48,91%; Kaolinit = 3,65%; Limonit = 25,54%; Titandioxyd = 2,94%; Kalziumkarbonat = 0,80%.

Neben der mineralogischen Struktur spielt jedoch der Begriff der Sekundärstruktur des Bauxits, das heißt die Anordnung, die Verwachsung und vor allem der Dispersitätsgrad der einzelnen mineralogischen Komponenten eine entscheidende Rolle. Die Resultate in Tabelle 2 zeigen, daß der kolloiddisperse Anteil im Drniš-Bauxit gegenüber anderen Sorten am stärksten vorwiegt und daher kolloidchemische Gesichtspunkte berücksichtigt werden müssen. Beim Aufschluß mit Lauge gehen Hydrargillit und Böhmit unter Bildung von Natriumaluminat in Lösung, wobei ein vollkommener Zerfall der Sekundärstruktur eines einzelnen Bauxitkörnchens stattfindet. Der im Bauxit enthaltene Limonit wandelt sich in eine flüssigkeitsreiche Eisenhydroxydgallerte um. Die Bildung dieser Gallerte erfolgt in den Grenzflächenzonen der Teilchen unter Aufnahme von Flüssigkeit. Diese Reaktion ist als topochemische zu charakterisieren. Der Dispersitätsgrad der Limonitteilchen wird auf die sich bildende Gallerte übertragen, ist also in Bezug auf das Endprodukt ortsgebunden[8]) und bestimmt weitgehend die kolloidchemischen Eigenschaften des gesamten Rotschlammaggregats. Auch hier muß der Dispersitätsgrad aus später zu erläuternden Gründen eine besondere Erwähnung finden.

Das TiO_2 geht quantitativ in Natriummetatitanat über. Diese Reaktion erfolgt gleichfalls ortsgebunden.

Besonderer Aufmerksamkeit bedarf jedoch die Bildung von Natriumaluminiumsilikat. Aus den Resultaten des vorangehenden Abschnittes folgt, daß die Reaktion sich durch die Gleichungen (I) und (II) in der Abb. 5 wiedergeben läßt. Das nach Gleichung (I) gebildete Natriumsilikat reagiert weiter mit der Aluminatlösung, wobei wiederum Natriumaluminiumsilikat gleicher Zusammensetzung entsteht. Dabei sind beide Reaktionen in ihren Merkmalen grundsätzlich verschieden. Während es sich bei der erstgenannten Umsetzung um eine topochemische Reaktion handelt, stellt der Reaktionsvorgang nach Gleichung (II) eine Fällungsreaktion dar. Die Bildung geht intermediär über kolloide Dimensionen. Infolge höherer Temperatur und hoher OH-Ionenkonzentration tritt zum größten Teil sofort Koagulation ein, und die koagulierten Teilchen vermischen sich gleichmäßig mit dem gleichzeitig entstehenden Rotschlammgel.

Unter bestimmten Bedingungen kann jedoch ein „Abfangen" des kolloiddispersen Zustandes eintreten. Der Reaktionsvorgang nach Gleichung (II) stellt keine Fällung und Koagulation im freien Raum vor, denn es finden gleichzeitig Umsetzungen fester Stoffe mit einer flüssigen Phase statt, die ebenfalls zu festen Stoffen führen. Dabei besteht die Möglichkeit, daß das gebildete Natriumaluminiumsilikat im kolloiden Zustand, also vor seiner Koagulation von den gebildeten Rotschlammteilchen adsorbiert wird. Die Bedingungen für das Abfangen des kolloiddispersen Zwischenzustandes sind ganz besondere. Dabei spielt die Umdrehungsgeschwindigkeit des Rührers im Autoklaven[9]), sowie die Reaktionsgeschwindigkeit beim Aufschluß die Hauptrolle. Bei großer Geschwindigkeit der Reaktionen nach Gleichung (I) und (II) sind günstige Bedingungen für die Koagulation des Natriumaluminiumsilikats vorhanden, desgleichen bei geringer Umdrehungsgeschwindigkeit des Rührwerks im Autoklaven. Aus diesem Grunde erhält man gute Werte bei der Klärung, wenn der Bauxit erst dann mit der Lauge zusammengebracht wird, wenn diese bereits auf etwa 180° vorerhitzt ist.

[8]) Kohlschütter, V., Kolloid-Z. **50**, 1 (1930). H. W. Kohlschütter, Handbuch der Katalyse, IV. Bd. (Wien 1943), S. 400.

[9]) Bei großen Betriebsautoklaven ist besonders die Randgeschwindigkeit zu berücksichtigen.

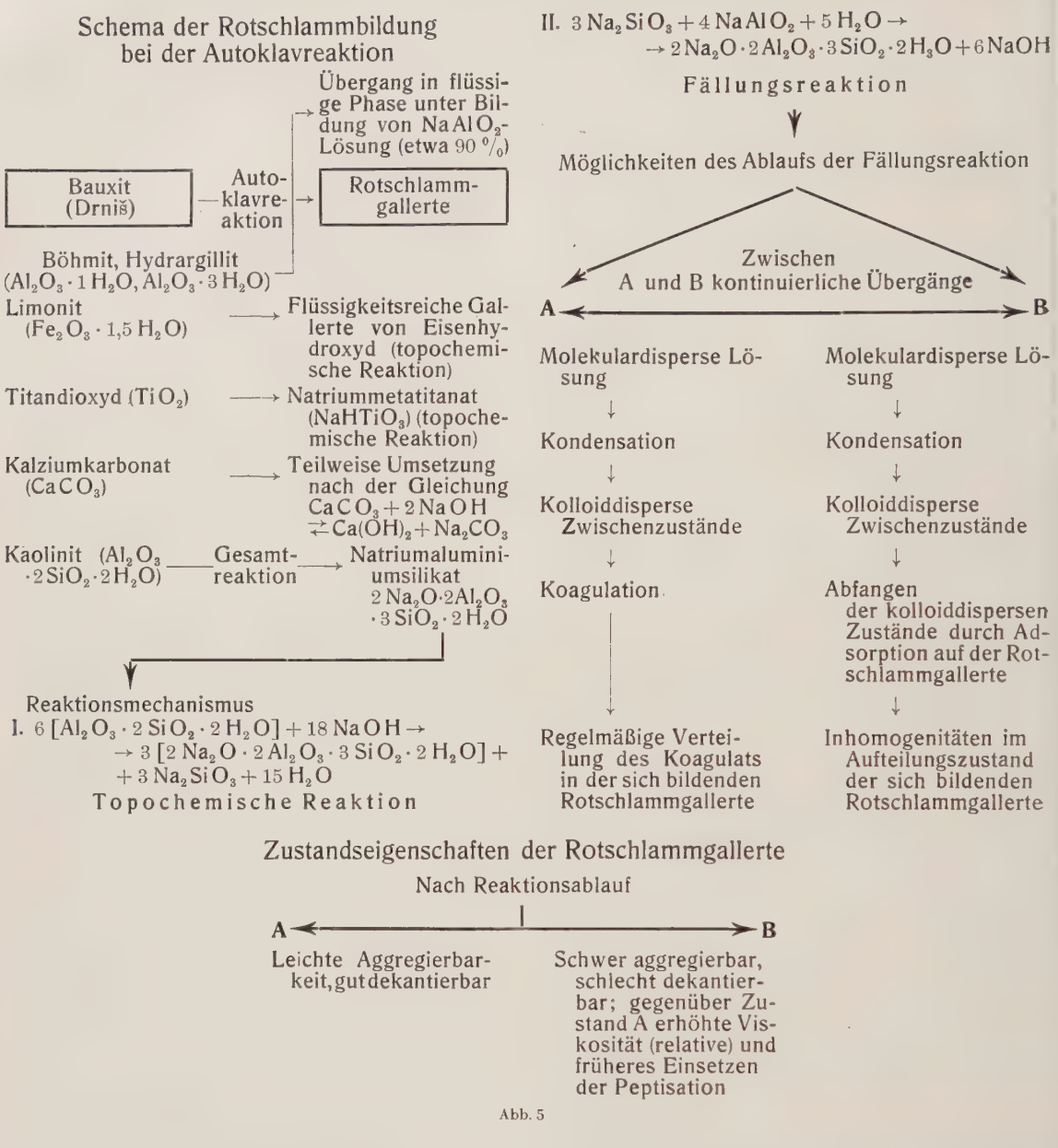

Schema der Rotschlammbildung bei der Autoklavreaktion
Übergang in flüssige Phase unter Bildung von $NaAlO_2$-Lösung (etwa 90 %)
Bauxit (Drniš)
Autoklavreaktion
Rotschlammgallerte
Böhmit, Hydrargillit ($Al_2O_3 \cdot 1\,H_2O$, $Al_2O_3 \cdot 3\,H_2O$)
Limonit ($Fe_2O_3 \cdot 1{,}5\,H_2O$) → Flüssigkeitsreiche Gallerte von Eisenhydroxyd (topochemische Reaktion)
Titandioxyd (TiO_2) → Natriummetatitanat ($NaHTiO_3$) (topochemische Reaktion)
Kalziumkarbonat ($CaCO_3$) → Teilweise Umsetzung nach der Gleichung $CaCO_3 + 2\,NaOH \rightleftarrows Ca(OH)_2 + Na_2CO_3$
Kaolinit ($Al_2O_3 \cdot 2\,SiO_2 \cdot 2\,H_2O$) — Gesamtreaktion → Natriumaluminiumsilikat $2\,Na_2O \cdot 2Al_2O_3 \cdot 3\,SiO_2 \cdot 2\,H_2O$
Reaktionsmechanismus
I. $6\,[Al_2O_3 \cdot 2\,SiO_2 \cdot 2\,H_2O] + 18\,NaOH \rightarrow 3\,[2\,Na_2O \cdot 2\,Al_2O_3 \cdot 3\,SiO_2 \cdot 2\,H_2O] + 3\,Na_2SiO_3 + 15\,H_2O$
Topochemische Reaktion
II. $3\,Na_2SiO_3 + 4\,NaAlO_2 + 5\,H_2O \rightarrow 2\,Na_2O \cdot 2Al_2O_3 \cdot 3\,SiO_2 \cdot 2\,H_3O + 6\,NaOH$
Fällungsreaktion
Möglichkeiten des Ablaufs der Fällungsreaktion
Zwischen A und B kontinuierliche Übergänge
A
B
Molekulardisperse Lösung
Kondensation
Kolloiddisperse Zwischenzustände
Koagulation
Regelmäßige Verteilung des Koagulats in der sich bildenden Rotschlammgallerte
Molekulardisperse Lösung
Kondensation
Kolloiddisperse Zwischenzustände
Abfangen der kolloiddispersen Zustände durch Adsorption auf der Rotschlammgallerte
Inhomogenitäten im Aufteilungszustand der sich bildenden Rotschlammgallerte
Zustandseigenschaften der Rotschlammgallerte
Nach Reaktionsablauf
A
B
Leichte Aggregierbarkeit, gut dekantierbar
Schwer aggregierbar, schlecht dekantierbar; gegenüber Zustand A erhöhte Viskosität (relative) und früheres Einsetzen der Peptisation

Abb. 5

Die Adsorption kolloider Teilchen von Na-Al-Silikat beeinflußt die Eigenschaften des Rotschlammgels ganz wesentlich.

Da die Adsorption unter den gegebenen Verhältnissen nicht an allen Stellen gleichmäßig erfolgt, findet man die in Tabelle 1 angeführten Unterschiede in der analytischen Zusammensetzung des Rotschlamms. Daß besonders die Kruste von Rotschlamm an der Wand und der Heizschlange des Autoklaven einen sehr hohen SiO_2-Gehalt aufweist, somit an diesen Stellen eine bevorzugte Adsorption erreicht wird, erklärt sich durch den Umstand, daß an diesen Stellen das Gel weitgehend entwässert und porös ist[10]).

Die Adsorption des Na-Al-Silikats in kolloiden Dimensionen auf dem Rotschlammgel hat das Auftreten von Kräften zur Folge, welche den Aggregierungsvorgang von Rotschlamm verzögern und behindern. Die in Abb. 5 aufgezeigten Reaktionsmöglichkeiten A und B stellen ideale Grenzfälle dar. Prak-

[10]) Dabei ist es ohne weiteres möglich, daß zum Teil bereits das nach Gleichung (I) entstandene Natriumsilikat von der getrockneten Kruste adsorbiert wird, um das hohe Ansteigen des Gehaltes an SiO_2 zu erklären.

tisch hat man natürlich nur mit Übergängen zwischen A und B zu rechnen. Überwiegt Reaktionsmöglichkeit B, dann treten die jedem Betriebspraktiker genügend bekannten Erscheinungen der schlechten Dekantierbarkeit des Rotschlamms auf.

Daß die Korngröße des gemahlenen Bauxits gleichfalls die Klärung beeinflußt, kann aus dem Reaktionsmechanismus leicht erklärt werden. So erhält man durch verschiedene prozentuale Mischungen von grob- (Siebfraktionen von größer als 400 Maschen/cm²) und sehr fein gemahlenem (Siebfraktionen von kleiner als 5000 Maschen/cm²) Bauxit schlechte Klärung. Als maßgebender Faktor beim Reaktionsmechanismus ist die Geschwindigkeit der Bildung von Na-Al-Silikat anzusehen. Bei einem grobgemahlenen Korn ist mit einer geringeren Bildungsgeschwindigkeit des Na-Al-Silikats zu rechnen, dabei entsteht mehr kolloides Zwischenprodukt, welches sich an den feinen Teilchen niederschlägt.

Daß besonders Drniš-Bauxit wegen schlechter Klärung des Rotschlamms bekannt ist, erklärt sich damit, daß er, wie die Versuche über die Peptisation zeigen, am meisten kolloiddisperse Anteile enthält. Doch mit Rücksicht auf die Tatsache, daß ganz allgemein schlechte Klärung des Rotschlamms keine Stoff- sondern eine Zustandseigenschaft darstellt, so lassen sich auch für diesen Bauxit Verarbeitungsbedingungen angeben, welche Verarbeitung im Rahmen des Bayer-Verfahrens ohne Schwierigkeiten ermöglichen.

Über die Natur der Kräfte, welche die Aggregation behindern, Aussagen zu machen, ist mit Rücksicht auf das komplizierte System zunächst einige Vorsicht geboten, da zur Zeit noch immer, selbst bei einfachen Systemen, die Diskussion über die Kräfte, welche zur Koagulation führen, noch im Fluß ist[11]). Vom rein phänomenologischen Standpunkt handelt es sich hier um eine Art Schutzkolloidwirkung. Jedoch versteht man unter Schutzkolloiden lyophile Sole, die gegen Elektrolytkoagulation weitgehend geschützt sind und diesen Schutz auf lyophobe Sole übertragen. In dem vorliegenden Falle liegen beide zur Diskussion stehenden Stoffe (Eisenhydroxydgel und Na-Al-Silikat) an der Grenze zwischen lyophoben und lyophilen Kolloiden.

Die negative Wirkung des Na-Al-Silikats ist jedoch ausschließlich an den kolloiden Zustand gebunden (vgl. dazu auch Abb. 7), sie ist ferner keine spezifische, sondern kann auf ein allgemeines Prinzip zurückgeführt werden. Wir haben im Zusammenhang damit auch die Wirkung von $Al(OH)_3$-Solen untersucht und gefunden, daß die Aggregierung der Rotschlammteilchen sehr erschwert wird. Praktisch wurde dabei so vorgegangen, daß beim Verdünnen des Reaktionsgemisches statt Wasser eine Lösung eines Sols von $Al(OH)_3$ zugegeben wurde. Die Ergebnisse sind aus Abb. 6 zu entnehmen. Bei allen Versuchen wurde ferner 0,5 g Mehl/l zugegeben.

Es läßt sich deutlich erkennen, daß bei Kurve IV und V, wo zum Verdünnen Aufschlämmungen von Bayerit und Na-Al-Silikat verwendet wurden (beide waren also nicht als Kolloide vorhanden), keine wesentliche Wirkung festzustellen ist. Es kamen auch noch andere Kolloide zur Verwendung, wie z. B. MnO_2-Sole, doch zeigten diese wiederum keine Wirkung. Wir vermuten in diesem Zusammenhang, daß nur Sole mit stärker lyophilem Charakter eine negative Wirkung ausüben. Daher nehmen wir auf Grund der bisher vorliegenden Ergebnisse an, daß durch die Adsorption des Na-Al-Silikats größere Mengen Flüssigkeit im-

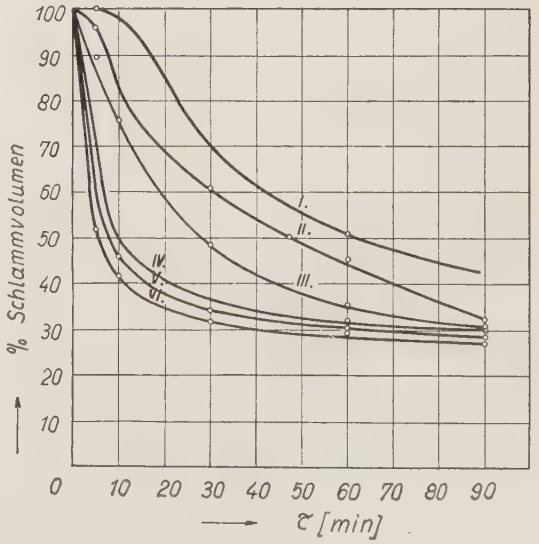


Abb. 6 Die Wirkung von $Al(OH)_3$-Solen auf die Aggregierung von Rotschlamm. Kurven I—III Verdünnung mit $Al(OH)_3$-Solen. Kurve I: Solkonzentration 4,5 g Al_2O_3/1; Kurve II: Solkonzentration 1,8 g Al_2O_3/1; Kurve III: Solkonzentration 0,9 Al_2O_3/1; Kurve IV: Zugabe einer Aufschlämmung von Bayerit; Kurve V: Zugabe einer Aufschlämmung von Na-Al-Silikat; Kurve VI: verdünnt mit Wasser

[11]) vgl. dazu: The Electrical Double Layer, General Discussion, Trans. Faraday Soc. **36**, 1—322, 711—732 (1940), E. J. W. Verwey and J. Th. G. Overbeck, Theory of the Stability of lyophobic Colloids (Amsterdam 1948). H. Pallmann, Kolloidchemisches Taschenbuch, 250 (Leipzig 1944).

mobilisiert werden, wodurch der lyophile Charakter des Rotschlammgels stärker zum Ausdruck kommt, was bewirkt, daß die Aggregierung in größere Teilchen erschwert wird.

Die aggregierende Wirkung von Mehl auf das disperse System Rotschlamm in Aluminatlösung

Bekanntlich resultiert nach dem Aufschluß ein Reaktionsgemisch, aus welchem eine Abtrennung des Dispersionsmittels durch Klärung nicht möglich ist. Um das zu erreichen, muß das Reaktionsgemisch verdünnt werden. Bei hohen Konzentrationen der Aluminatlösung bildet der Rotschlamm mit dem Dispersionsmittel ein stark solvatisiertes System, das heißt, es bestehen starke Wechselwirkungen zwischen dispersem Anteil und Dispersionsmittel[12]). Die starke Solvatation verhindert, daß die zwischen den Teilchen wirkenden Anziehungskräfte im Sinne einer Aggregation wirken können. Verdünnung wirkt im Sinne einer Aggregierung, wobei bis zu einer gewissen Grenze die Aggregierbarkeit, d. h. die Neigung spontan größere Teilchen zu bilden, mit der Verdünnung dauernd zunimmt. Nun ist aber im Rahmen des Bayer-Verfahrens der Verdünnung insofern eine Grenze gesetzt, weil man nach der Tonerdehydratabscheidung die Lösungen wieder eindampfen muß, so daß aus wirtschaftlichen Gründen eine Konzentration von weniger als 100 g Al_2O_3/l nicht in Betracht kommt. Um in diesen Konzentrationsbereichen Rotschlamm aus Drniš-Bauxit mit genügend großer Geschwindigkeit zur Klärung zu bringen, wird bei der Verdünnung eine kleine Menge Mehl zugegeben. Dadurch erfährt der Verlauf der Absetzkurve ein gänzlich verändertes Bild (vgl. dazu Abb. 2 und 8).

In welchem Maße das Mehl als Beschleuniger der Aggregierung wirkt, ist stark von den Entstehungsbedingungen des Rotschlammgels abhängig (Überwiegen von Reaktionsmöglichkeit A oder B). In der Abb. 7 ist auf der Abszisse die Anzahl Gramme Mehl per Liter verdünntes Reaktionsgemisch, auf der Ordinate der prozentuale Anteil geklärter Aluminatlösung nach 10 Minuten Klärzeit angegeben. Die einzelnen Kurven entsprechen Versuchen mit verschiedenen Entstehungsbedingungen des Rotschlamms, und diese bringen gleichzeitig und zusätzliche zu den Resultaten in Abb. 6 den Beweis, daß das Na-Al-Silikat nur im kolloiddispersen Zustand eine negative Wirkung ausübt. Um das zu beweisen, wurde bei einem Versuch eine Lösung von Natriumsilikat tropfenweise beim Anheizen und starken Rühren des Autoklaven zugegeben, so daß das gebildete Na-Al-Silikat in kolloiden Dimensionen entstand (Kurve II. b.), während bei dem anderen Versuch ein synthetisch hergestelltes Na-Al-Silikat-Gel dem Bauxit vor dem Aufschluß einfach zugemischt wurde (Kurve IIa). Beide Zusätze entsprechen 10 g SiO_2 auf 1000 g Bauxit.

Die mit I bezeichneten Kurven entsprechen Versuchen ohne Zusatz von SiO_2.

Die Kurve Ia bezieht sich auf einen Versuch, wo bereits vor dem Aufschluß 0,06 g Mehl per Liter verdünntes Reaktionsgemisch zugegeben wurde, die Kurve Ib entspricht einem Normalversuch ohne jegliche Zusätze beim Aufschluß.

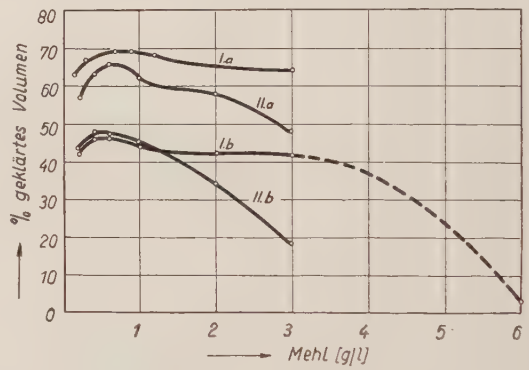


Abb. 7 Die Wirkung von Kornmehl auf die Klärung des Rotschlamms in Abhängigkeit von der zugegebenen Menge

Bis zu einer Menge von 0,5 g/l ist ein steiler Anstieg in der Wirksamkeit festzustellen, bei weiterer Zugabe erfolgt ein allmählicher Abfall. Bei größeren Mengen Mehl tritt ein steiler Abfall ein, und die Wirkung ist eine gegenteilige. Statt Aggregierung herbeizuführen, tritt eine Gelatinisierung des Schlamms ein, wobei eine mechanische Immobilisierung großer Flüssigkeitsmengen festzustellen ist. Der Schlamm bildet ein zusammenhängendes Gelgerüst, und das Bestreben, in einzelne kleinere Aggregate zu zerfallen, fehlt ganz. Gleichzeitig ist die synaeretische Wasserabscheidung aus einem solchen Schlamm ein zeitlich sehr langdauernder Vorgang.

Die Gelatinisierung durch größere Mengen Mehl tritt um so früher ein, je lyo-

[12]) Das Bestehen solcher Wechselwirkungskräfte läßt sich besonders aus Viskositätsmessungen, welche gesondert mitgeteilt werden, entnehmen. Kolloid-Z.: demnächst.

philer der Schlamm ist, also bei Vorwiegen der Na-Al-Silikatkomponente im kolloiddispersen Zustand. Die Wirkung des Mehls ist jedoch nur in den ersten Minuten der Klärung eine günstige, während bei der Eindickung, besonders bei Zusatz größerer Mengen, eine Vergrößerung des Schlammvolumens festzustellen ist.

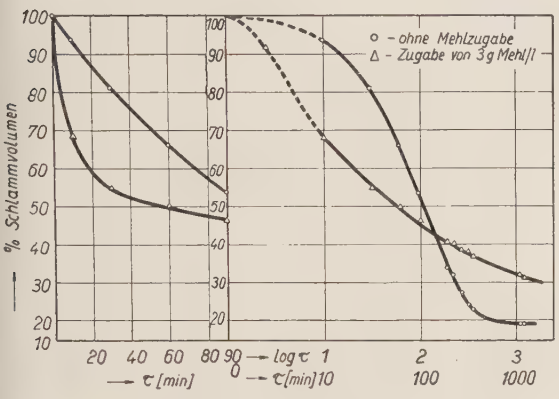


Abb. 8 Das Schlammvolumen mit und ohne Mehlzusatz in Abhängigkeit von der Zeit

Der linke Teil der Abb. 8 erfaßt das Anfangsstadium der Klärung, während der rechte Teil, wo die Zeit τ im logarithmischen Maßstab eingetragen ist, vorwiegend das Stadium der Eindickung veranschaulicht. Ohne Mehlzusatz ist der Übergang von der Klärung in die Eindickung ein ganz allmählicher.

Die Wirkung des Mehls steht in gewisser Analogie zu den Erfahrungen über Schutzkolloide. Bekanntlich beobachtet man bei vielen Schutzkolloiden, wenn man die zugegebene Menge wesentlich unter die Schutzzahl herabsetzt, eine gesteigerte Koagulationsbereitschaft. Diese Erscheinung wird als Sensibilisierung bezeichnet, und eine befriedigende Erklärung ist bisher noch nicht gegeben worden.

Für die Wirkung des Mehls sind jedoch gewisse Voraussetzungen erforderlich. Es ist eine bestimmte Konzentration an OH-Ionen notwendig, desgleichen erhöhte Temperatur (mindestens 70° C, wobei jede höhere Temperatur günstiger wirkt). Bei Konzentrationen unterhalb 10 g Al_2O_3 ist keine Wirkung mehr festzustellen. So läßt sich der peptisierte Schlamm nicht durch Zusatz von Mehl oder wasserlöslicher Stärke koagulieren. Orientierende Untersuchungen haben gezeigt, daß das Mehl, sowie auch die Stärke nahezu quantitativ am Rotschlamm adsorbiert wird. Durch die Adsorption wird vermutlich erreicht, daß die einzelnen Rotschlammpartikel stark an Adsorptionsfähigkeit gegenüber dem Dispersionsmittel (Aluminatlösung) einbüßen, die Solvathülle aus der Adsorptionsschicht teilweise herausgedrängt wird, wodurch eine erhöhte Aggregationsbereitschaft eintritt. Das Bestehen einer Adsorptionsschicht Rotschlamm-Stärke läßt sich aus der Vergrößerung des Schlammvolumens bei Mehlzugabe ohne weiteres schließen.

Gibt man eine kleine Menge Mehl bereits vor dem Aufschluß in den Autoklaven, so wird auch eine aggregierende Wirkung auf den Bauxit festgestellt. Der Aufschluß eines solchen Bauxits gibt dem resultierenden Rotschlamm wesentlich veränderte Eigenschaften, die sich auch erhalten, wenn bei der Verdünnung nachträglich noch etwas Mehl zugegeben wird. Eine solche „Voraggregierung" ist in der Tat günstig, weil dadurch die Koagulation des Na-Al-Silikats erleichtert wird. Dabei ist besonders hervorzuheben, daß der Anteil des Mehls, welcher beim Aufschluß zugegeben wird, nicht das Endvolumen des Schlamms (z. B. nach einer Zeit nach 20 Stunden) vergrößert, während bei Mehlzugabe nach dem Verdünnen eine solche Wirkung festgestellt wird. Auch ist die Tatsache charakteristisch, daß die Wirkung des Mehls nach der Verdünnung um so stärker ist, je mehr Mehl beim Aufschluß zugegeben wurde. In der Abb. 9 ist auf der Abszisse die Anzahl g Mehl, welche insgesamt per Liter verdünntes Reaktionsgemisch zugegeben wurde, eingetragen, während die Ordinate den prozentualen Anteil geklärter Aluminatlösung nach einer Zeit von 90 Minuten enthält.

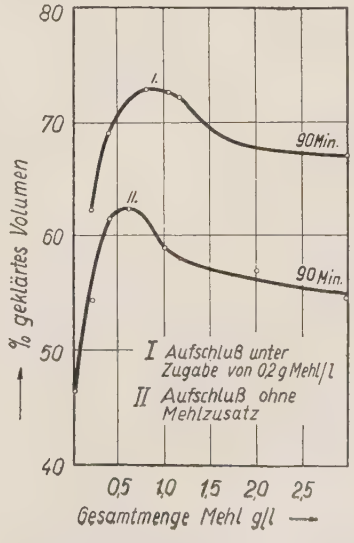


Abb. 9 Die aggregierende Wirkung des Mehls bei verschiedener Art der Zugabe

Kurve I entspricht Versuchen, bei denen beim Aufschluß 0,2 g Mehl zugegeben wurde, Kurve II Versuchen ohne Mehlzusatz beim Aufschluß. Aus der Abbildung 9 geht hervor, daß man bei Mehlzusatz in den Autoklaven einen leichter aggregierbaren Schlamm erhält, wenn die Resultate auf die gleiche Gesamtmenge zugegebenen Mehls bezogen werden. Die Gesamtwirkung des Mehls (Zugabe in den Autoklaven und nach der Verdünnung) ist größer als die Summe der Einzelwirkungen.

Der kolloidchemische Charakter des Rotschlamms

Die Erscheinung der Peptisation des Rotschlamms beim Waschen des Gels läßt den Schluß zu, daß ein Großteil der einzelnen mineralogischen Komponenten des Bauxits die Größenordnung kolloider Dimensionen besitzt. Beim Aufschluß des Bauxits werden die Primärteilchen durch den Lösungsvorgang des Aluminiumhydroxyds zwar intermediär frei, aber durch den topochemischen Charakter der anderen Umsetzungen formieren sie sich augenblicklich zu Rotschlammteilchen von chemisch heterogenem Charakter. Es findet also ein Zusammentritt von primären Kolloidteilchen statt, wobei kolloide Aggregate entstehen. Da die peptisierten Teilchen bereits die typische Rotschlammzusammensetzung aufweisen, so handelt es sich bei diesen gemäß der Definition von Zsigmondy[13]) um kolloide Sekundärteilchen. Im Autoklaven kommt es zu einer teilweisen Aggregierung, so daß die nach dem Aufschluß resultierenden Rotschlammteilchen das Gebiet kolloider Dimensionen weitgehend überschritten haben. Infolge starker Solvatation findet jedoch eine weitere Aggregierung nicht statt. Diese kann erst durch Verdünnung erreicht werden. Der aggregierte, jedoch nicht zu stark eingedickte Schlamm ist ein Suspensoid-Gel[14]), was bedeutet, daß es sich um einen Stoff handelt, der keine zusammenhängende Struktur, aber doch die Eigenschaften eines Gels besitzt. Mit steigender Eindikkung findet ein stetiger Übergang eines Lyogels in ein Xerogel statt. Diese Synaerese ist in ihrem Verlauf weitgehend von den Zustandseigenschaften des Gels abhängig und nur bis zu einem gewissen Zeitpunkt reversibel.

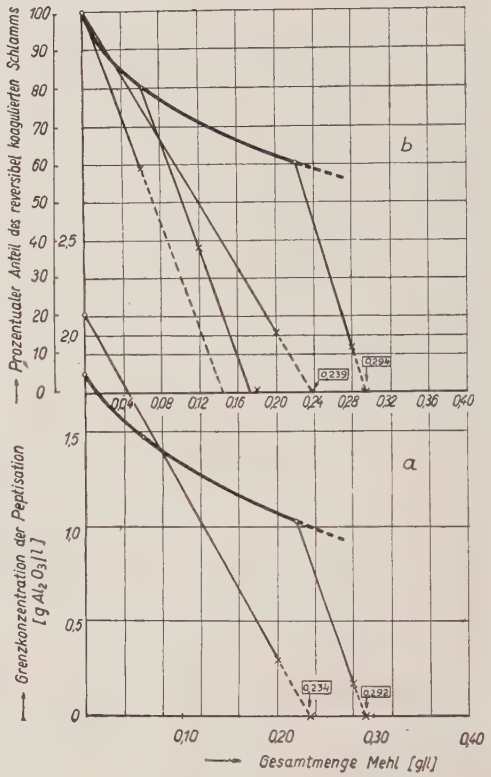


Abb. 10 Die Abnahme der Grenzkonzentration der Peptisation (Feld a) und des peptisierbaren Anteils (Feld b) bei steigender Zugabe von Mehl

Die Grenzkonzentration der Peptisation[15]) ist eine Funktion der Zustandseigenschaften des Gels. Es zeigt sich, daß der Rotschlamm bei umso höherer Konzentration der Aluminatlösung peptisiert, je mehr dieser nach Reaktionsmöglichkeit B entstanden ist. Dabei peptisieren die Teilchen zuerst, die am meisten an SiO_2 und Al_2O_3 angereichert sind (vgl. dazu Tab. 1), was bedeutet, daß diese am meisten Na-Al-Silikat adsorbiert enthalten. Zwischen der Klärfähigkeit und der Grenzkonzentration der Peptisation lassen sich klare Beziehungen aufstellen, wie sie in Abb. 3 dargestellt sind.

Durch die Zugabe von Mehl kann die Peptisation zurückgedrängt, beziehungsweise bei optimaler Zugabe ganz beseitigt werden. Dabei bestehen in der Wirkung wesentliche Unterschiede, ob das Mehl vor oder nach dem Aufschluß zugegeben wurde.

Die den beiden Feldern a und b in Abb. 10 gemeinsame Abszisse enthält die Gesamtmenge des zugegebenen Mehls, bezogen auf

[13]) Zsigmondy, R., Kolloidchemie, 5. Aufl. (Leipzig 1925).

[14]) Lewis, W. K., L. Squires und G. Broughton, Industrial Chemistry of Colloidal and Amorphous (New York 1943), S. 240.

[15]) Diese entspricht im wesentlichen dem sogenannten „Schwellenwert" bei der Koagulation.

g/l verdünntes Reaktionsgemisch. Die Ordinate in Feld a enthält die Grenzkonzentration der Peptisation, während die Ordinate im Feld b den prozentualen Anteil des reversibel koagulierten Gels enthält. Dabei ist der Anteil des peptisierbaren Gels, welcher Präparaten ohne Mehlzugabe entspricht, gleich 100 gesetzt. Die stark ausgezogenen Linien beziehen sich auf Versuche, bei denen Mehl nur vor dem Aufschluß zugegeben wurde, die dünn ausgezogenen Linien auf Versuche, bei denen noch nachträglich beim Verdünnen Mehlzusatz erfolgte. Wie man aus den Resultaten ersehen kann, bewirkt die Zugabe vor dem Aufschluß nur eine teilweise Zurückdrängung auf niedrigere Werte, während bei nachträglicher Zugabe die Peptisation gänzlich aufgehoben werden kann, (lineare Abhängigkeit). Die Resultate in Tabelle 1, sowie in Abb. 10 lassen ferner den Schluß zu, daß die ersten Anteile des Mehls vorwiegend an den lyophilsten Teilchen des Schlamms, also an jenen, welche kolloides Na-Al-Silikat enthalten, absorbiert werden.

Zusammenfassung

1. Es wird über Versuche berichtet, welche die Trennung des Rotschlamms von der Natriumaluminatlösung im Rahmen des Bayer-Verfahrens zum Gegenstand haben. Die Erscheinungen der schlechten Klärbarkeit des Schlamms sind auf keine Stoff-, sondern eine Zustandseigenschaft zurückzuführen.

2. Die Ursachen einer schlechten Klärung lassen sich aus dem Reaktionsmechanismus bei Aufschluß des Bauxits im Autoklaven ableiten. Aus der Kenntnis der Reaktionsmerkmale der einzelnen Umsetzungen lassen sich wesentliche Folgerungen für die technische Praxis ziehen.

3. Über die Wirkung des Mehls als Beschleuniger der Aggregierung in größere Aggregate werden zahlreiche Ergebnisse angeführt und auf den kolloidchemischen Charakter des Rotschlamms hingewiesen.

In der Kolloidwissenschaft spielt die Kombination von Methoden und Erkenntnissen aus den verschiedensten Zweigen der Wissenschaft bei der Gewinnung neuer Ergebnisse eine besonders hervorragende Rolle. Darum scheint es uns gerechtfertigt, die folgenden Ausführungen unseren Lesern zu bringen. ***Die Herausgeber***

Massachusetts Institute of Technology, Cambridge, Mass. und Worcester Polytechnic Institute, Worcester, Mass.

Das Fehlen der Naturphilosophie in unserer Erziehung*)

*Von E. A. Hauser***)

(Eingegangen am 23. April 1951)

Dem Grundsatz folgend, daß „das Probieren des Puddings darin besteht, ihn zu essen“(1), stellte ich während der letzten beiden Jahre eine Erhebung an, die eine große Zahl von Studenten sowohl der freien Künste, wie der technischen Kollegs umfaßte, und die feststellen sollte, wie viele sich der Tatsache bewußt waren, daß Johann Wolfgang von Goethe (1749—1832) nicht nur als großer Dichter, sondern auch als bedeutender Wissenschaftler und Philosoph galt (10). Der Prozentsatz war äußerst niedrig, doch noch beunruhigender ist die Tatsache, daß 20% nicht einmal wußten, wer überhaupt dieser Genius vor 200 Jahren war (7).

Noch viel kläglicher jedoch, zumindest vom Standpunkt eines Chemikers, ist die Tatsache, daß von den Befragten nicht ein einziger wußte, daß Wilhelm Ostwald (1853—1932), der Pionier der modernen physikalischen Chemie, ebenfalls als einer der großen Philosophen seiner Tage galt.

Wenn man Wilhelm Ostwalds Biographie vorurteilsfrei liest, so muß man zugeben, daß sein größter Beitrag zu Wissenschaft und Erziehung nicht in seiner Entdeckung, Stickoxyde durch Überleiten von Luft und Ammoniak über einen Platinkatalysator zu bilden, besteht (eine Entdeckung, für die er den Nobelpreis für Chemie im Jahre 1909 erhielt), sondern vielmehr in dem Nachdruck, mit dem er in seinen Schriften und Vorlesungen immer wieder die Notwendigkeit betont, daß die junge Generation während ihrer Studienjahre an der Universität wenigstens einen Grundstock an

*) *Wilhelm Ostwald zum Gedächtnis*, vorgetragen vor der Abteilung für Geschichte der Chemie beim Treffen der American Chemical Society in Boston, Mass. vom 1. bis 5. April 1951.

**) Übersetzt von Dipl.-Chem. Otto Broens.

Kenntnissen über die, wie er es nannte, Grundlagenphilosophie, erwirbt. Als Wi. Ostwald in den Anfangsjahren dieses Jahrhunderts die Vereinigten Staaten besuchte, stellte er sofort die Interessenlosigkeit gegenüber der philosophischen Seite der naturwissenschaftlichen Lehrtätigkeit an unseren Kollegs und Universitäten fest (5, 6, 9). Um zu beweisen, daß er mit dieser Meinung nicht allein steht, braucht man nur auf ein 21 Jahre früher geschriebenes Buch von Sir William Dampier Wetham (11) zu verweisen, in dem die folgenden Feststellungen zu finden sind:

„Dem Lernenden erscheint der Wissenschaftler manchmal in einer völlig oberflächlichen Art mit geringfügigen Tatsachen und trivialen Problemen beschäftigt. Andererseits scheint es dem Philosophen oder Wissenschaftler, wenn sie die zugrundeliegenden Wahrheiten übersehen und nur auf die wörtlichen Auslegungen achten, wie Hume sagte, daß die „gemeine Theologie einen ausgesprochenen Geschmack an Absurditäten findet." ... Hier ermöglicht es uns wieder die historische Methode, die oberflächlichen Nebensächlichkeiten zu durchdringen, die tiefen Naturgeheimnisse, die in der Bewegung einer Galvanometernadel oder den Zeichnungen eines Schmetterlingsflügels verborgen sein können, zu erkennen und dem Suchen der menschlichen Seele zu folgen... So erweitert die Physik dauernd unsere Kenntnisse über die Erscheinungen der natürlichen Welt und über die Beziehungen zwischen den endgültigen oder angenäherten Begriffen, die wir benutzen, um diese Erscheinungen zu beschreiben. Auf ihren neuen Gebieten errichtet sie weitere Tempel für den menschlichen Geist. Aber sie hat auch so tief geschürft, daß sie vor den Augen dieser Generation ihre Fundamente bloßlegt und den unbekannten Grund darunter erreicht zu haben scheint, der notwendigerweise von Natur aus verschieden von der Oberstruktur ist. Wie Newton sagte: „Es ist das Geschäft der Naturphilosophie, aus den Erscheinungen zu argumentieren ... und aus Wirkungen Ursachen abzuleiten, bis wir zu einer allerersten Ursache gelangen, die ganz gewiß nicht mechanischer Natur ist."

In der Einleitung zu seinem Buch über Naturphilosophie (8) schreibt Wilhelm Ostwald folgendes:

„Naturwissenschaft und Naturphilosophie sind nicht zwei Gebiete, die sich gegenseitig ausschließen, sondern sie gehören zusammen, wie zwei Wege, die zu dem gleichen Ziel führen. Dieses Ziel ist: Die Beherrschung der Natur durch den Menschen. Es wird durch die verschiedenen Naturwissenschaften erreicht, indem diese alle einzelnen tatsächlichen Verhältnisse zwischen den Naturerscheinungen sammeln, zusammenstellen und zwischen ihnen die gegenseitige Abhängigkeit zu entdecken suchen, auf Grund deren man die eine Erscheinung mit mehr oder weniger Bestimmtheit aus der anderen vorhersagen kann. Die Naturphilosophie begleitet diese einzelnen Arbeiten und Zusammenfassungen mit gleichen Arbeiten und Zusammenfassungen, nur von allgemeinerer Art. Während beispielsweise die Elektrik als ein Teil der Physik den Zusammenhang der elektrischen Erscheinungen unter sich und mit Erscheinungen aus anderen Gebieten der Physik zum Gegenstande hat, befaßt sich die Naturphilosophie mit der Frage nicht nur nach den gegenseitigen Beziehungen aller physikalischen Verhältnisse untereinander, sondern sie bestrebt sich, auch die chemischen, die biologischen, die astronomischen Erscheinungen, kurz alle, von denen wir Kenntnis haben, in den Kreis solcher Betrachtungen einzuschließen. Es ist mit anderen Worten die Naturphilosophie der allgemeinste Teil der Naturwissenschaft ... Jede Darstellung der Wissenschaft enthält ihren naturphilosophischen Bestandteil. In den Lehrbüchern, sei es der untersten wie der obersten Stufe, findet sich das naturphilosophische Kapitel meist am Anfange, oft auch am Ende des Buches, in Gestalt einer „allgemeinen Einleitung" oder einer „allgemeinen Zusammenfassung". Bei den Einzelarbeiten, durch welche neue Fortschritte der Wissenschaft von den Forschern mitgeteilt werden, sind die naturphilosophischen Bestandteile meist in der Form von Voraussetzungen vorhanden, von Sätzen, die nicht diskutiert, ja oft nicht einmal ausdrücklich erwähnt werden, auf deren Annahme aber alle die besonderen Schlüsse beruhen, welche in dem vorliegendem Falle aus den mitgeteilten neuen Tatsachen oder Gedanken gezogen worden sind. In dem einen wie im anderen Falle aber nehmen jene allgemeinsten Sätze nicht so recht die Stelle ein, die ihnen gebührt. Stehen sie in der Einleitung des Lehrbuches, so sind sie praktisch inhaltslos, denn der Tatsacheninhalt, den sie zusammenzufassen bestimmt sind, soll ja erst im Verlaufe der Darstellung entwickelt werden. Stehen sie am Schlusse, so kommen sie zu spät, denn sachlich sind sie bereits früher in zahlreichen Fällen angewendet worden, nur ohne den Hinweis auf ihre allgemeine Beschaffenheit. Am besten ist es, und dies geschieht auch stets seitens eines guten Lehrers, ob mit dem gedruckten oder dem gesprochenen Wort, daß man die Verallgemeinerungen in dem Maße entstehen läßt, wie die mitgeteilten Einzeltatsachen dies erfordern und rechtfertigen.

So ist denn ein jeder Unterricht in den Naturwissenschaften notwendig durchsetzt von Naturphilosophie, guter wie schlechter, je nach der eigenen Klarheit des Lehrers. Aber wie man erst den rechten Überblick über ein verwickeltes Gebilde, z. B. das Straßengewimmel einer Großstadt, gewinnt, wenn man neben der Kenntnis der einzelnen Straßen sich auch die ihrer gegenseitigen allgemeinen Beziehungen durch das Studium eines Gesamtplanes erwirbt, so tut man auch beim Studium einer Sonderwissenschaft gut, sich diesen Gesamtplan anzusehen, schon um sich nicht zu verirren, wenn einmal der Weg durch ein bisher unbekannt gebliebenes Viertel führt."

Um diesen breiteren Ausblick zu erreichen, sollten Kurse über die Geschichte der Wissenschaft und der Technologie und speziell der Naturwissenschaften als Pflichtvorlesungen für jeden Studenten an Kollegs und Universitäten der freien Künste und der Technologie angesetzt werden. SolcheKurse sollten niemals als Ersatz für Kurse in ir-

gend einem besonderen Zweig der Naturwissenschaften dienen, aber sie sollten jedem Studenten eine Möglichkeit bieten, die Bedeutung der Naturphilosophie für seine Zukunft kennenzulernen. Das würde man am besten dadurch erreichen, daß man dem Studenten ein möglichst lebhaftes Bild von Männern wie Michael Faraday oder Richard Zsigmondy, um nur zwei zu erwähnen, bietet. Indem man den Studenten erklärt, wie diese Männer ihre größten Beiträge zur Wissenschaft leisteten, wird es leicht sein, sie mit dem Grundriß der Naturphilosophie zu erfüllen, und ihnen zu zeigen, wie sie diesen bedeutendsten Zweig der Naturwissenschaft zu ihrem eigenen Nutzen verwenden können. Um zu zeigen, wie das geschehen könnte, mögen die folgenden Zitate von Interesse sein:

Als Michael Faraday 1857 vor der Bakerian Lecture vortrug, stellte er fest (3):

„Die Teilchen in diesen Flüssigkeiten (er trug über goldhaltige Flüssigkeiten vor und über die Erscheinungen, die sie beim Durchgang eines starken Lichtstrahls zeigen) sind wegen einer Anzahl physikalischer Veränderungen bemerkenswert, die durch Stoffe in geringen Mengen hervorgerufen werden, welche chemisch nicht auf das Gold einwirken oder seine innere Natur verändern. Denn allen diesen Stoffen gegenüber scheint es Gold in einem feinen Zerteilungszustand zu bleiben. Die Veränderungen treten am leichtesten auf, wenn die Teilchen besonders klein sind, d. h. in den roten Flüssigkeiten. Eine Vorstellung über ihre Natur kann man auf folgende Weise erhalten. Auf einer sauberen weißen Platte bringe man eine Schicht roter Flüssigkeit an, tauche die Spitze eines Glasstabes in eine Kochsalzlösung und berühre die rote Flüssigkeit. In wenigen Augenblicken wird die Flüssigkeit blau oder blauviolett werden.

Es könnte so scheinen, als ob diese Ergebnisse zeigten, daß dieses blaue Gold angehäuftes Gold, d. h. Gold in größeren Teilchen als zuvor ist, denn sie sedimentieren in der Flüssigkeit in einer sehr kurzen Zeit, kurz im Vergleich zu der von Teilchen der roten Flüssigkeit, aus der sie erhalten wurden. Aber daß die blauen Teilchen immer nur einfach größere Teilchen sind, scheint auch wiederum nicht annehmbar zu sein, denn man kann violette oder blaue Flüssigkeiten erhalten, in denen die Teilchen ebenso lange suspendiert bleiben wie in den roten Flüssigkeiten. Wahrscheinlich gibt es irgend eine physikalische Veränderung im Zustand der Teilchen, verursacht durch die Gegenwart des Salzes und ähnlicher aktiver Medien, die nicht eine Änderung des Goldes an sich darstellt, als vielmehr eine Änderung des Verhältnisses an der Grenzfläche der Teilchen zum umgebenden Medium.

Fügt man Salz in solchen Mengen zu, daß der Einfluß sich in kurzer Zeit zeigt, so kann man sehen, daß die Goldreflektion der Teilchen schnell verringert wird, und daß das Gold — etwa durch allgemeine Trübung oder den Tyndallkegel — weniger gut nachweisbar ist. Schließlich zieht sich das Metall zu Teilchen zusammen, deren Zahl einerseits im Verhältnis so gering und andererseits so weit voneinander getrennt sind, daß, wenn man sie in der Flüssigkeit aufschüttelt, sie weder im direkten noch im reflektierten Licht Farbe oder charakteristische Eigenschaften von Gold erkennen lassen.

Außer Salz wirken viele andere Stoffe auf die Goldteilchen ähnlich ein. Eine rote Flüssigkeit wird durch die Chloride von Kalzium, Strontium und Mangan in eine blaue oder blaustichige verwandelt; ...

Von den Alkalien verursacht Kaliumkarbonat eine ähnliche Reaktion in milderer Weise ... Kalkwasser verursacht eine ähnliche Veränderung, aber das Gold fällt zusammen mit dem Kalk rasch aus. ...

Diese Teilchen müssen einen außerordentlich hochdispersen Verteilungszustand besitzen. Sie wurden bis jetzt noch bei keiner Vergrößerungsstärke des Mikroskops sichtbar. Es ist fraglich, ob die Farbe der roten Teilchen vom Verteilungsgrad abhängt oder allgemein davon, daß sie unterhalb einer bestimmten Größe liegen, oder ob sie, zum Teil, eine Folge irgendwelcher anderer Eigenschaften der Teilchen ist“ (2, 4, 5, 6).

Ich führe diese Zitate aus folgendem Grunde an. Wo. Ostwald, einer der Söhne Wilhelm Ostwalds, sagte bei seinem letzten Besuch in den Vereinigten Staaten 1938 anläßlich einer Diskussion über die Bedeutung der Naturphilosophie: „Als 1915 mein Buch ‚Die Welt der vernachlässigten Dimensionen‘ im Druck erschien, da kritisierte es mein Vater wegen des Fehlens der Naturphilosophie. Er empfand, indem er sich besonders auf die Faradayschen Beobachtungen bezog, daß alle Probleme, die die elektrokinetischen Eigenschaften kolloidaler Sole betrafen, längst gelöst sein würden, wenn man der Geschichte der Wissenschaft und der damit verbundenen Naturphilosophie mehr Aufmerksamkeit gezollt hätte.“

Einen der schlagendsten Beweise für die Notwendigkeit der Naturphilosophie in unserer Erziehung findet man in einem historischen Rückblick auf Richard Zsigmondys Entdeckung des Ultramikroskops. Er war einer der heftigsten Verfechter der sogenannten allotropischen oder Lösungs-Theorie, die aussagt, daß es keinen ausreichenden Grund für die Annahme gibt, zwischen einer Lösung und dem, was Thomas Graham eine kolloide Flüssigkeit (Sol) nannte, eine scharfe Grenze anzunehmen. Im Gegensatz dazu stand die heterogene Theorie, einer deren stärksten Verfechter Wi. Ostwald war. Nach ihr liegen in kolloiden Lösungen sehr fein verteilte Festkörper vor, die sich im Zustand der Suspension befinden.

Zsigmondy fühlte, daß, weil diese Flüssigkeiten in der Praxis nur voneinander durch ihre mehr oder weniger starke Trübung unterschieden werden konnten, Trübung nicht ein grundsätzliches, sondern ein zufälliges Charakteristikum kolloider Lösungen darstellt, hervorgerufen durch die Gegenwart größerer Teilchen. Gleichzeitig erkannte er jedoch, daß diese Tatsachen, obwohl sie seinen Standpunkt zu unterstützen schienen, dennoch tatsächlich keinen Beweis für das Vorhandensein optisch klarer Lösungen lieferten. Er hoffte die Wahrheit zu entdecken, wenn er Faradays Lichtkegel mikroskopisch untersuchte. Es handelte sich dabei um eine Beobachtung, die Faraday zur gleichen Zeit, wie oben erwähnt, gemacht hatte. In Bezug auf eine rote Flüssigkeit sagte er:

„Die Teilchen können leicht sichtbar gemacht werden, indem man die Sonnenstrahlen (oder die einer Lampe) mittels einer Linse in einem Kegel sammelt und einen Teil des Kegels nahe dem Brennpunkt durch die Flüssigkeit schickt. Der Kegel wird sichtbar, und obwohl die beleuchteten Teilchen wegen ihrer Kleinheit unter der optischen Auflösbarkeit liegen, ist doch das von ihnen reflektierte Licht für Gold charakteristisch, und man sieht, daß es im Vergleich zur Menge des vorhandenen festen Goldes überreichlich ist. Teile der Flüssigkeit, die so verdünnt sind, daß sie weder durch Farbe, noch Aussehen auch nur eine Spur Gold erkennen lassen, können diffuse feste Partikel enthalten, die durch Licht auf diese Art sichtbar gemacht werden können" (3).

Zsigmondys Vorstellung beruhte auf folgender Überlegung:

„Es schien mir wahrscheinlich, daß die in Goldhydrosolen als vorhanden angenommenen größeren Teilchen, deren oben erwähnte Eigenschaft, hindurchgesandtes Licht abzubeugen, mir aus den obigen Experimenten bekannt war, durch eine mikroskopische Untersuchung des Lichtkegels einzeln sichtbar gemacht werden konnten. Denn die kleinen Partikel würden, selbst wenn ihre Größe unterhalb der Grenze des mikroskopischen Auflösungsvermögens lag, sofern sie nur genug Sonnenlicht reflektierten, unter dem Mikroskop einzeln wahrnehmbar sein, genau so wie schmale Lichtbündel, und sie würden sich bis zu einem gewissen Grade wie solche leuchtende Blättchen verhalten. Auch sollte mir die mikroskopische Untersuchung zu bestimmen gestatten, ob der Zwischenraum zwischen den einzelnen gröberen Teilchen optisch leer oder mit kleineren Goldteilchen gefüllt ist" (12).

Als dann Zsigmondy seine ersten Beobachtungen anstellte, mußte er zugeben, daß seine eigene Theorie nur auf Annahmen und nicht auf experimentellen Tatsachen begründet war. Er erklärte mir persönlich, daß er seine Entdeckung großenteils der Lehrtätigkeit Wi. Ostwalds über die Bedeutung, die die Naturphilosophie im Leben jedes Forschers spielen sollte, verdanke. Obwohl er ursprünglich Ostwalds Theorie widersprochen hatte, war er doch von seinen Lehren so durchdrungen, daß er entschied, nur eine logische und philosophische Approximation an die Probleme würde die Tatsachen liefern, die man jeweils zur Entscheidung, welche der beiden widersprechenden Annahmen richtig ist, benötigt.

Ich zweifle, ob ich schließlich einen noch besseren Beweis dafür, was eine historische und naturphilosophische Betrachtungsweise der Wissenschaft für unsere Erziehung bedeutet, liefern kann, als den, daß ich noch James B. Conants neuestes Buch (2) zitiere:

„Ich muß bekennen, daß ich wenig Sympathie für eine Verhimmlung der Wissenschaft empfinde. Aber trotzdem ist ein besseres Verständnis der naturwissenschaftlichen Methoden durch Laien bestimmt erwünscht. Da wissenschaftliche Untersuchungen zahlreiche und oft dramatische Beispiele liefern, Probleme wirksam aufzurollen, sollte eine größere Kenntnis der Entstehungsweise wissenschaftlicher Methoden durch unsere Schulen und Kollegs vermittelt werden."

Da Wilhelm Ostwald ohne Zweifel der erste war, der mit allem Nachdruck, dessen er fähig war, auf die Rolle hinwies, die die Naturphilosophie in unserer Erziehung spielen sollte, halte ich es für richtig, diesen Beitrag dem Gedächtnis einem der größten Wissenschaftler, der je lebte, zu widmen.

Literatur

1) Cervantes, Miguel de, Don Quixote, engl. Übersetzung von Peter A. Motteux, Modern Library Giant Edition, Teil I, Buch IV, Kap. 10, S. 322.
2) Conant, J. B., Science and common sense, (New Haven, Conn. 1951).
3) Faraday, M., Phil. Trans. Roy. Soc. **147,** 145 (1857).
4) Graham, Th., Phil. Trans. Roy. Soc., **151,** 183 (1861).
5) Hauser E. A., J. Chem. Educ. (im Druck).
6) —, Science (im Druck).
7) —, J. Chem. Educ., **27,** 264 (1950).
8) Ostwald, Wi., Grundriß der Naturphilosophie, 2. Aufl., (Leipzig 1908).
9) —, Die Forderung des Tages, (Leipzig 1911).
10) Vietor, K., Goethe, the thinker, (Cambridge, Mass. 1950).
11) Wetham, Sir W. D., History of science and its relation with philosophy and religion, 491—492, (New York 1932).
12) Zsigmondy, R., Drudes Ann. (Ann. Phys.) **10,** 1 (1903), J. Roy. Microsc. Soc., **1903,** 573.

Wissenschaftliche Kurzberichte

Kurz-Mitteilungen sichern rasch ***die Priorität.*** *Erscheinungstermin ca. innerhalb 2 – 6 Wochen nach Einreichung. Verantwortung für den Inhalt trägt der Autor. Umfang der* ***deutlich*** *(Formeln!) geschriebenen Manuskripte bis zu 2 Maschinenseiten, Abbildungen vermeiden. Sonst klischierfähige Zeichnung mit Beschriftung in weichem Blei. Sonderdruckfreiexemplare wie bei Originalarbeiten. Manuskripte an: Prof. F. H.* ***Müller****, Marburg/L., Calvinstraße 14.*

Herausgeber und Verlag

Über elektrokinetische Quellungspotentiale

Von R. Auerbach (Neumünster, Holstein)

Mit 3 Abbildungen

(Eingegangen am 15. Juni 1951)

Jeder Quellungsvorgang verläuft innerhalb des quellenden Körpers mit intensiver Relativbewegung gegenüber seinem Quellmittel. Da beide Phasen der Gallerte weitgehend unabhängig voneinander sind[1]), treten elektrokinetische Beziehungen zwischen ihnen auf, die sich nach außen in einer EMK bemerkbar machen und als Strömungspotentiale angesehen werden können[2]).

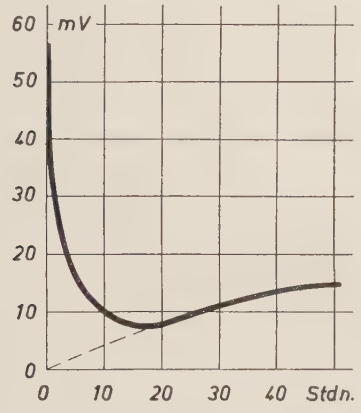


Abb. 1 Verlauf des Quellungspotentials von Gelatine

Abb. 1 gibt ein Beispiel für den zeitlichen Verlauf dieser EMK bei der Quellung von Gelatine. Dabei befand sich eine Kupferelektrode innerhalb der Gallerte, eine zweite in der angrenzenden Lösung. Die Spannung wurde an einem Galvanometer mit einem inneren Widerstand von 2000 Ohm und einem zusätzlichen Vorwiderstand von 5000 Ohm abgelesen. Die Elektroden hatten eine Größe von je 25 cm^2 und einen gegenseitigen Abstand von ca. 10 mm. Die 25 proz. Gallerte bedeckte den Boden einer flachen Glaswanne. Ihre Grenzfläche verlief zwischen den Elektroden. Gallerte und darüberstehende Lösung enthielten 3 g Kupfersulfat pro 100 cm^3.

Dem Quellungspotential überlagern sich andere Potentiale, von denen eines gemäß Abb. 1 sogar zeitlich zunimmt — auch dann noch, wenn die Quellung als beendet betrachtet werden kann (Zersetzung, Synärese?). Es muß das Ziel weiterer Untersuchungen bleiben, die Quellungs-EMK getrennt zu erfassen, insbesondere auch in ihrer Abhängigkeit von Konzentration, Zusätzen und Temperatur. Damit soll eine Brücke zwischen den Quellungserscheinungen einerseits, Elektrokinetik und Kapillarität andererseits geschlagen werden.

Umgekehrt läßt sich die Quellung auch elektrokinetisch beeinflussen, was an folgendem Versuch gezeigt werden soll: Zwei kleine Gelatinezylinder, in deren Innern sich je eine Cu-Elektrode (ein Stück abisolierter Lackdraht) befand, wurden nach Erreichung ihres Quellungs-Gleichgewichtes mit einer Gleichstromquelle verbunden. Durch Gewichtsbestimmung wurde die eintretende Quellungsveränderung zeitlich verfolgt. Um eine gleichmäßige Feldverteilung anzustreben und gleiche elektrische Bedingungen zu gewährleisten, wurden beide Zylinder in getrennten Bechergläsern untergebracht, an deren Wandungen spiralige Kupferdrähte als Gegenelektroden angebracht waren. Diese Zwischenelektroden waren miteinander verbunden, während die Stromzuleitungen direkt zu den Gallerten führten. Die Spannung betrug 4 V und die Stromstärke 0,6 mA. Als Elektrolyt diente 0,5% Borsäure. Die Gallertzylinder bestanden aus 25% Gelatine und hatten bei ihrer Herstellung ca. 9 mm ϕ und 20 mm Höhe und wogen ca. 1,3 g. Nach 12 stündiger Quellung im Elektrolyten betrug ihr nahezu konstant gewordenes Gewicht ca. 2,7 g.

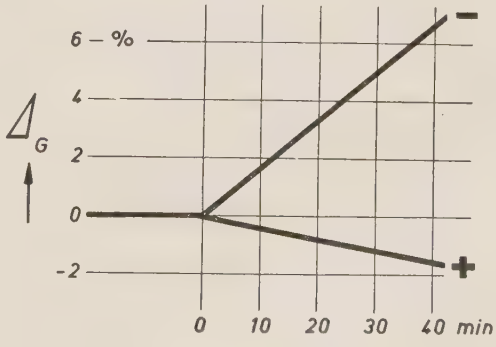


Abb. 2 Beeinflussung des Quellungszustandes durch Gleichstrom

[1]) Auerbach, R., Kolloid-Z. 118, 175 (1950).
[2]) Auch rein osmotisch z. B. durch Nichtelektrolyte verursachte Flüssigkeitsbewegungen haben Strömungspotentiale an der trennenden Membran zur Folge.

Abb. 2 zeigt das Ergebnis dieser Messungen. Die Zeitangabe beginnt mit dem Einschalten des Stromes. Aufgetragen ist die prozentuale Gewichtsänderung der beiden Quellkörper. Es zeigt sich, daß nach erreichtem Quellungsgleichgewicht eine linear mit der Zeit verlaufende Veränderung durch den Strom eintritt. Je nach der Polarität erfolgt Zunahme oder Abnahme der Quellung, jedoch in verschieden großem Ausmaße. Das ist einleuchtend, weil man cet. par. leichter Wasser aus der Lösung in die Gallerte überführen kann als umgekehrt.

Konsequenterweise ergibt die unsymmetrische Anordnung des Systems Cu/Gallerte/Wasser/Cu

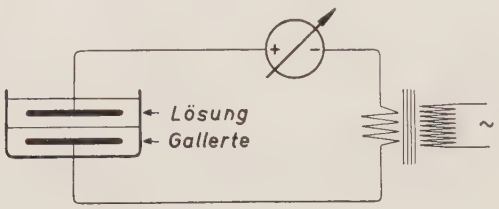


Abb. 3 Elektrokinetischer Gleichrichter

einen „elektrokinetischen Gleichrichter". Schaltung und Aufbau eines solchen geht aus Abb. 3 hervor. Die Zelle hat beispielsweise gleiche Abmessungen und Zusammensetzung wie die oben bei der EMK-Messung beschriebene. Ihr elektrotechnischer Wirkungsgrad ist gering. Sie ergibt z. B. bei einem Widerstand des Stromkreises von etwa 30 Ohm und 8 Volt Wechselspannung nur 3 . . . 5 mA Gleichstrom. Überlagert wird der Gleichrichtereffekt durch die jeweilige Quellungs-EMK, deren Polarität die Flußrichtung bestimmt. Wechselstrom wirkt im allgemeinen quellungsfördernd, d. h. der elektrischen Gleichrichtung entspricht auch eine mechanische Gleichrichtung.

Man kann noch viele andere Anordnungen realisieren, die den Einfluß von Strom auf den Quellungszustand demonstrieren. Einseitig mit Gelatine überzogene biegsame Metallelektroden verändern unter Strom ihre Krümmung. Allseitig mit Gelatine überzogene Metallspiralen verdrillen sich mehr oder weniger etc. Zum Messen sind derartige „Quellungs-Elektrometer" im allgemeinen nicht brauchbar. Im übrigen zeigt sich auch hier die bekannte Labilität derartiger Systeme in Bezug auf Größe und Vorzeichen des maßgebenden elektrokinetischen Potentials.

Aus dem ehem. Institut für Ernährung und Verpflegungswissenschaften in Berlin-Dahlem

Zur Oberflächenspannung der Paraffine

Von H. Th. Kempf (Berlin) und J. Reitstötter (München)

(Eingegangen am 22. Juni 1951)

W. Wachs, H. Umstätter und J. Reitstötter[1]) stellten das alternierende Verhalten homologer Fettsäuren auch bezüglich ihrer Oberflächenspannungen fest. Diese oszillieren wie die Gitterkonstanten mit steigendem Molekulargewicht in zunehmendem Maße, im Gegensatz zu anderen physikalischen Daten der Fettsäuren, wie Schmelzpunkte und Schmelzwärmen. Durch Substitution des Parachoräquivalents der endständigen Carboxylgruppe der Fettsäuren C_{16} bis C_{18} gegen den entsprechenden Wert der Methylgruppe errechneten die erwähnten Autoren die Oberflächenspannungen der korrespondierenden Paraffine bei 75°, 100° und 120°.

Es wurden nun die reinen normalen Paraffine C_{16} bis C_{18} synthetisiert, und zwar bei den geradzahligen aus den entsprechenden Alkoholen über die Jodide, Heptadeken aus Oktylalkohol über das Jodid, Nitril, die Säure, die schließlich verestert und reduziert wurde. Die Oberflächenspannungen bestimmten wir wieder nach der Blasendruckmethode von Sudgen bei 75°.

Unter Zugrundelegung eines Temperaturkoeffizienten der Oberflächenspannung von $(\partial\sigma/\partial T = 008$ dyn/cm pro Grad ist bei einer Konstanthaltung der Temperatur (Höpplerthermostat) auf 0,05° mit einem Fehler von 0,01% zu rechnen. Die Ablesung am Glockenmanometer ist bei Verwendung einer Lupe auf 0,1 cm genau auszuführen. Bei dieser unterschiedlichen Ablesung tritt ein Fehler von 0,1% auf, der verdoppelt werden muß, da er im ungünstigsten Fall für beide Kapillaren zu berücksichtigen ist. Wirken alle Fehler im gleichen Sinn, so ist maximal mit einem Fehler von 0,2% zu rechnen, d. h. bei einer Oberflächenspannung von 30 dyn/cm mit ± 0,06. Fehler, die evtl. bei Ermittlung der Kapillarradien und der Druckablesung auftreten können, brauchen nicht berücksichtigt zu werden, da hier eine relative Meßmethode vorliegt. Die Werte der Oberflächenspannungen der verwendeten Testsubstanzen nahmen wir als einwandfrei an.

Wir bestimmten:

Paraffine	$\sigma_{75°}$ errechnet	$\sigma_{75°}$ gemessen	Abweichung
$C_{16}H_{34}$	23,68	23,76	— 0,08
$C_{17}H_{36}$	24,77	24,72	+ 0,05
$C_{18}H_{38}$	24,50	24,49	+ 0,01

Der Vergleich der experimentell bestimmten Oberflächenspannungen der Paraffine bei 75° mit den mittels des Parachors früher errechneten ergab somit, daß die Übereinstimmung recht gut ist und die Abweichungen innerhalb der Fehlergrenzen liegen.

[1]) Wachs, W., H. Umstätter und J. Reitstötter, Kolloid-Z. **114**, 1 (1949).

Aus dem Laboratorium für therapeutische Chemie der Universität Brüssel, Belgien

Koagulationsstudien an Viskoselösungen

Von V. Tomberg

Mit 1 Abbildung

(Eingegangen am 30. Juni 1951)

Der während der Koagulation und Regeneration sich abspielende kolloide Prozeß kann genauer untersucht werden, wenn man ein vom Verfasser ausgearbeitetes Verfahren anwendet, welches aus 2 Teilen besteht: A) der geeigneten Präparation eines Gemisches von Viskose und Spinnbad, welches die Eigenschaften besitzt, erstens langsam zu koagulieren und zweitens einen homogenen voluminösen Zelluloseblock zu bilden, und B) der Untersuchungsmethodik, die es gestattet, den Koagulations- und Regenerationsverlauf zu verfolgen und zu registrieren.

Dieses Verfahren, welches sich auch zum Studium anderer koagulationsfähiger Systeme eignet, haben wir zuerst an handelsüblichen Zellulose-Xanthogenatlösungen ausprobiert[1]). Die Präparation besteht darin, daß man in eine mäßig verdünnte Viskose (1:2 bis 1:5) die entsprechend verdünnte Koagulationslösung (Spinnbad) tropfenweise unter starkem Rühren zusetzt bis zu einem Verhältnis, bei dem die Viskosität des sich bildenden Gemisches plötzlich anzusteigen beginnt. Man unterbricht sofort die Beimischung und schüttet das Gemisch in die Untersuchungsküvette, in der jetzt ein typischer Reaktionsverlauf einsetzt, der nach einiger Zeit (15 Min. bis 2 Std.) die Mischung in einen optisch homogenen Zelluloseblock transformiert; dieser füllt die Küvette gleichmäßig aus. Anschließend setzt dann der Schrumpfungs- und Syneresevorgang ein.

Der in der Küvette stattfindende kolloide (gelbildende) Prozeß kann nun bequem mittels einer Reihe physikalischer Untersuchungsmethoden verfolgt werden. Wir haben bisher solcher drei überprüft und deren Eignung für die wissenschaftliche Forschung und Fabrikationskontrolle festgestellt. Dies sind a) die spektro-photometrische Absorption- und Trübungsmessung, b) die Viskositätsmessung und c) die mittels Ultraschall zu ermittelnden schall-charakteristischen Größen, wie Schallwiderstand und Absorption.

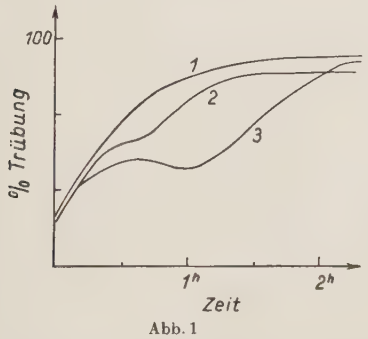


Abb. 1

Zu a: Wir benutzen Meßeinrichtungen, die es gestatten in einem bestimmten schmalen Spektralbereich die Änderung der Trübung und des Farbumschlages durch kombinierte Absorption- und Trübmessung zeitlich zu verfolgen. Wir stellten fest, daß die so erhaltenen Kurven einen ähnlichen Verlauf zeigen, wie wir ihn vorher — auf einem ganz anderen Forschungsgebiet — bei der ebenfalls langsam verlaufenden Koagulation von rekalcifiziertem Oxalat (Zitrat)-Blutplasma vorfanden. Elektronenmikroskopische Untersuchung lehrt, daß anscheinend in ähnlicher Weise in beiden Fällen ein fibrinöses Strukturwerk gebildet wird. In Abb. 1 sehen wir an 3 verschiedenen Viskoseproben (1. 8% Zellulose, 7% NaOH; 2. 7,5% Zellulose, 7% NaOH; 3. 7,5% Zellulose, 6,5% NaOH), daß der Prozeß aus mehreren Phasen bestehen kann, deren Größe und Steilheit charakteristisch für die Vorgeschichte und Zusammensetzung der Viskose und des Spinnbades sowie für den Einfluß von Fremdstoffen ist. Der Reifegrad der Viskose spielt ebenfalls eine Rolle, und wir konnten in neueren Versuchen ein vereinfachtes Meßverfahren ausarbeiten, welches diesen objektiv zu bestimmen gestattet und weit genauer ist als die Salzpunktbestimmung nach Hottenroth.

Zu b: Die Viskositätszunahme zeigt ebenfalls einen charakteristischen Verlauf, sowohl während der Präparation, als auch während des eigentlichen Reaktionsverlaufes. Auch hier können die Meßergebnisse für die Praxis wertvolle Schlüsse zulassen.

Zu c: Neuerdings konnten wir auch feststellen, daß der Ultraschall in nicht strukturverändernden Intensitäten den Koagulations- und Regenerationsverlauf messend zu verfolgen gestattet. Man erhält meistens doppel-S-förmige Kurven. Es erscheint damit möglich, weiteren Einblick auf die sich abspielenden Teilprozesse zu gewinnen, vornehmlich, was den Einfluß des Verhältnisses von amorpher zu kristalliner Struktur anbetrifft. Bei der kristalloptischen Untersuchung hatte sich bei früheren Messungen bereits ergeben, daß der gebildete Zelluloseblock einen der Faser ähnlichen Aufbau zeigt, und daß sogar eine Spinnbadzusammensetzung jeweils gefunden werden kann, die einen höheren kristallinen Anteil zu erhalten gestattet.

[1]) Ausgeführt im Forschungslaboratorium der S. A. Fabelta, Tubize. Wir danken an dieser Stelle dem Herrn Generaldirektor für die Erlaubnis, diese ursprünglichen Versuche erwähnen zu dürfen.

Patentberichte

Herstellung von Vinylestern

Von F. Kainer (Heidelberg)

(Eingegangen am 27. Dezember 1950)

Von F. Klatte wurde im Jahre 1913 gefunden, daß man Azetylen nicht nur an Halogenwasserstoffsäuren, sondern auch an organischen Säuren anlagern kann.

Bei dieser Kondensation können entweder 1 Mol Azetylen mit 1 Mol Karbonsäure gemäß der Gleichung

$$R \cdot COOH + CH \equiv CH \rightarrow R \cdot COO \cdot CH = CH_2 \qquad (1)$$

oder 1 Mol Azetylen mit 2 Mol Karbonsäure nach der Gleichung

$$2\,R \cdot COOH + CH \equiv CH \rightarrow CH_3 - CH\begin{matrix} OOC \cdot R \\ OOC \cdot R \end{matrix} \qquad (2)$$

in Reaktion treten.

Im ersteren Falle werden die Ester des in freiem Zustande nicht bekannten Vinylalkohols und im zweiten Falle die Äthylidendiester erhalten.

Letztere Körperklasse bildet sich auch aus Vinylestern durch Anlagerung eines weiteren Säuremoleküls

$$R \cdot COO \cdot CH = CH_2 + R \cdot COOH \rightarrow CH_3 - CH\begin{matrix} OOC \cdot R \\ OOC \cdot R \end{matrix} \qquad (3)$$

Von beiden Körperklassen haben die bei der auch als Vinylierung bekannten Anlagerung von Azetylen an Karbonsäuren erhaltenen Vinylester die größere Bedeutung erlangt, und zwar deshalb, weil diese Ester in Folge der ihnen charakteristischen Vinyl-Gruppe zu wertvollen hochmolekularen Körpern polymerisiert werden können.

Neben dieser als Vinylierung bekannten Herstellungsweise sind auch noch weitere Verfahren zur Herstellung von Vinylestern entwickelt worden, wenn auch diese nicht die technische Bedeutung erlangt haben wie die Herstellung der Vinylester durch Anlagerung von Azetylen an Karbonsäuren.

So kann man z. B. Vinylester aus Azetaldehyd, aus Äthylidendiestern, aus Diestern von Äthylenglykolen herstellen. In Sonderfällen kann man, von einem vorgebildeten Vinylester ausgehend, durch Umesterung oder Umsetzung mit einem Halogenameisensäurevinylester den Karbonsäurerest durch einen anderen ersetzen.

Nachstehend sind nun diese Verfahren zur Herstellung von Vinylestern besprochen.

A. Aus Azetylen und Karbonsäuren

Azetylen lagert sich an Karbonsäuren, wie schon F. Klatte[1]) gefunden hat, nur in Gegenwart von Katalysatoren an.

Durch Wahl entsprechender Katalysatoren und Einhaltung besonderer Arbeitsbedingungen kann man diese Kondensation von Azetylen und Karbonsäuren so lenken, daß die Reaktion vorwiegend oder ausschließlich im Sinne der Gl. (1) verläuft.

Zur Katalysierung dieser Reaktion wurden von der Firma Consortium f. elektrochem. Ind. G. m. b. H.[2]) verschiedene Metalle, deren Oxyde oder Salze angegeben. Neben den schon von F. Klatte benützten und noch später ausführlich behandelten Quecksilberverbindungen vermögen noch Metalle, wie Zink, Kadmium, Magnesium, Kupfer, Silber, Cer, Nickel, Eisen usw., oder deren Verbindungen die Vinylierung von Karbonsäuren zu katalysieren.

F. O. Cockerville[3]) nimmt die Umsetzung von Azetylen mit Karbonsäuren in Gegenwart einer Verbindung mit einem fünfwertigen Stickstoff-, Phosphor-, Arsen- oder Antimonatom vor, von dem vier Valenzen an ein Kohlenstoffatom und die fünfte an ein Anion gebunden sind.

Die Firma Mo och Domsjö Aktiebolag[4]) setzt wieder Karbonsäuren mit Azetylen in Gegenwart von Fluorverbindungen von Elementen der vierten bis sechsten Gruppe des periodischen Systems, besonders von der Formel

$$H_x\,Me\,F_y\,O_z$$

um. In der angeführten Formel bedeuten x, y und z ganze Zahlen. Man kann auch noch weitere Katalysatoren, wie Verbindungen von Kadmium, Zink oder Quecksilber gleichzeitig mitverwenden.

Besonders geeignet sind Quecksilbersalze von Phosphor oder Arsen enthaltenden Fluorsäuren.

Von den genannten Katalysatoren werden bei der technischen Herstellung von Vinylestern aus Azetylen und Karbonsäuren vornehmlich Quecksilberverbindungen und Salze der Metalle Zink und Kadmium als Beschleuniger verwendet.

Man hat hier eine Vielzahl von Verfahren zur Herstellung dieser technisch bedeutsamen Kontakte entwickelt.

I. Quecksilbersalz-Katalysatoren

Von diesen, erstmals von F. Klatte[5]) vorgeschlagenen Katalysatoren eignen sich besonders Quecksilbersulfat oder Quecksilberphosphat.

---

[1]) DRP. 271 381, Chemische Fabrik Griesheim Elektron.

[2]) DRP. 403 784, Cons. f. elektrochem. Ind. G. m. b. H.

[3]) AP. 2351 664, E. I. du Pont de Nemours & Co.

[4]) Norw. P. 65 511, Mo och Domsjö Aktiebolag.

[5]) DRP. 271 381, Chemische Fabrik Griesheim Elektron.

Die Firma A. Bata A. S.[6]) hat später als Katalysator einen Niederschlag verwendet, den man aus einer Quecksilbernitratlösung durch Fällung mit konzentrierter Schwefelsäure erhält. In Gegenwart dieses Kontaktes wird Azetylen in eine reine wasserfreie Karbonsäure eingeleitet, die vom Quecksilbersalz befreite Reaktionsflüssigkeit wird destilliert und das Destillat auf Vinylester verarbeitet.

Die Bildung von Vinylestern gelingt auch bei Verwendung von nicht wasserfreien, also handelsüblichen Karbonsäuren, wenn man letzteren die entsprechenden Karbonsäureanhydride sowie Schwefeltrioxyd oder Oleum hinzufügt.

Zur Katalysierung der Vinylierung von Karbonsäuren benützt die Firma Lonza-Werke Elektrochemische Fabriken G. m. b. H.[7]) einen Katalysator, der aus dem Quecksilbersalz einer sulfonierten Fettsäure besteht.

W. J. Toussaint[8]) verwendet zur Katalysierung der Azetylenanlagerung an Karbonsäuren Quecksilberverbindungen von anorganischen höhermolekularen Komplexverbindungen, in denen zwei oder mehr verschiedene Säurekationen oder zwei oder mehr Oxyde von Metallen oder Metalloiden mit variablen und häufig unbestimmten Mengen an gebundenem Wasser und Hydratwasser vereinigt sind.

Von diesen Heteropolysäuren eignen sich Silikowolfram-, Phosphorwolfram-, Silikomolybdän-, Phosphormolybdän-, Borowolframsäure usw.

Zur Beschleunigung der Azetylenanlagerung und zur Erhöhung der Lebensdauer der aus Quecksilberverbindungen bestehenden Katalysatoren hat man dem Reaktionsgemisch Mineralsäuren, insbesondere Schwefelsäure zugesetzt.

Ein Nachteil dieses Zusatzes besteht aber darin, daß die gebildeten Vinylester unter dem Einfluß der starken Säure größere Neigung zur Polymerisation zeigen bzw. mit der Karbonsäure die entsprechenden Äthylidenderivate bilden. Diese beiden Nebenreaktionen werden schon durch geringe Temperaturerhöhung stark beschleunigt, wodurch die Ausbeute an Vinylester herabgedrückt wird.

Diese Nachteile lassen sich nach W. Weibezahn[9]) dadurch vermeiden, daß man bei der Einwirkung des Azetylens auf Karbonsäuren in Gegenwart von katalytisch wirkenden Quecksilberverbindungen dem Reaktionsgemisch Borfluorid zusetzt.

Der Zusatz von Borfluorid gestattet es, die Reaktionstemperatur herabzusetzen, so daß beispielsweise schon bei 20 bis 25° die Umsetzung durchaus zufriedenstellend ist, während andererseits die Bildung von Äthylidenverbindungen und Polymerisationsprodukten so gering ist, daß die Ausbeute an Vinylester hierdurch kaum beeinträchtigt wird.

Ein weiterer Vorteil besteht darin, daß bei den angewandten Temperaturen die als Katalysator angewandte Quecksilberverbindung erheblich länger wirksam bleibt, so daß mit derselben Kontaktmenge fünf- bis siebenmal soviel Vinylester erhalten werden kann.

Statt des fertig gebildeten Borfluorids kann man nach O. Nicodemus und W. Weibezahn[10]) neben Quecksilberverbindungen ein Gemisch von Borsäure und Fluorwasserstoff in wasserfreier Form verwenden. Ähnlich wirkt ein von O. Nicodemus und W. Weibezahn[11]) verwendetes Gemisch von Borfluorid und Fluorwasserstoff. Der Zusatz von Fluorwasserstoff hat eine längere Wirksamkeit des Katalysators zur Folge, so daß etwa die doppelte Menge Vinylester hergestellt werden kann.

Zur Katalysierung der Anlagerung kann man nach H. Lange und O. Dorrer[12]) neben Quecksilberverbindungen die fertig gebildete Komplexverbindung Borfluorid-Essigsäure verwenden. Man erhält mit diesem Kontaktgemisch höhere Ausbeuten an Vinylester und vor allem eine weitaus größere Raumzeitausbeute.

Nach dem vorbeschriebenen Verfahren können z. B. die Vinylester der Ameisen-, Essig-, Propion-, Butter-, Cortonsäure usw. hergestellt werden.

Bei der Umsetzung von Azetylen mit einer aliphatischen Monokarbonsäure verringert die Mitverwendung einer kleinen Menge Kakodyloxyd unerwünschte Nebenreaktionen, die zu hochsiedenden polymeren Verbindungen führen[13]).

Die Kondensation von Azetylen und organischen Säuren mit Hilfe der beschriebenen Katalysatoren nimmt die Firma Dr. A. Wacker, Ges. f. elektrochem. Ind. GmbH.[14]) in Gegenwart eines Vinylesters, z. B. Vinylazetat, vor.

Bei Verwendung eines Vinylesters mit erheblich höherem Siedepunkt als der des darzustellenden erhält man gute Ausbeuten an Vinylester ohne Nebenprodukte, wie Äthylidendiester und Vinylharze[15]).

Als Zusatz bei der Herstellung von Vinylformiat verwendet man z. B. Vinylbutyrat, in den meisten Fällen ist jedoch Vinylazetat gut brauchbar.

Ähnlich verfährt die Firma Gevaert Photo Producten N. V.[16]), die der Reaktionsmasse oder einem ihrer Bestandteile vor der Umsetzung Vinylverbindungen, besonders Vinylester, in katalytisch wirksamer Menge zusetzt.

II. Zink- und Kadmiumsalz-Katalysatoren

Neben den Quecksilbersalzen eignen sich Zink- und Kadmiumsalze, besonders Zink- oder Kadmiumsalze der organischen Säuren, an die Azetylen angelagert werden soll.

Während beim Arbeiten in flüssiger Phase, wie noch später gezeigt wird, die Katalysatoren durch Eintragen der Metalloxyde in den zu vinylierenden flüssigen oder verflüssigten Karbonsäuren vor oder während der Anlagerung von Azetylen bereitet werden, müssen die Katalysatoren beim Vinylieren

[6]) DP. 885692, FP. 885693, A. Bata A. S.

[7]) FP. 898138, Belg. P. 452149, Lonza-Werke Elektrochemische Fabriken G. m. b. H.

[8]) FP. 827757, EP. 490334, Carbide and Carbon Chemicals Corp.

[9]) DRP. 582544, I. G. Farbenindustrie A. G.

[10]) DRP. 636212, Zusatz zu DRP. 582544, Schwz. P. 184765, Zusatz zu Schwz. P. 175025, FP. 46452, Zusatz zu FP. 773476, Schwed. P. 86490, I. G. Farbenindustrie A. G.

[11]) DRP. 604640, I. G. Farbenindustrie A. G.

[12]) DRP. 637257, I. G. Farbenindustrie A. G.

[13]) E. P. 579715, E. I. du Pont de Nemours & Co.

[14]) Belg. P. 452798, Dr. A. Wacker Ges. f. elektrochem. Ind. G. m. b. H.

[15]) F. P. 897033, Dr. A. Wacker Ges. f. elektrochem. Ind. G. m. b. H.

[16]) F. P. 907514, E. P. 613834, Gevaert Photo Producten N. V.

von Karbonsäuren in gasförmiger Phase getrennt hergestellt werden.

Von den fettsauren Zink- oder Kadmiumsalzen vermögen besonders bei letzterer Arbeitsweise die Azetate des Zinks oder Kadmiums die Anlagerung von Azetylen an Karbonsäuren zu katalysieren[17]). Dazu werden sie vielfach auf großoberflächigen Trägerstoffen, besonders Aktivkohle, Kieselsäuregel, Fullererde, Bimsstein oder dgl. niedergeschlagen.

Dabei hängen die Ausbeuten an Vinylestern vielfach von der Art und Bereitung dieser Vinylierungskatalysatoren ab.

Die Firma IG. Farbenindustrie AG.[18]) hat z. B. gefunden, daß hohe Umsätze an Vinylestern dann erreicht werden, wenn die Mengen des oberflächenaktiven Trägers, z. B. Aktivkohle, und des in dem Zinksalz enthaltenen Zinks zueinander im Verhältnis von etwa 100 zu 12 bis etwa 100 zu 24 stehen. Die besten Ergebnisse werden bei einem Verhältnis von Aktivkohle zu Zink von etwa 100 zu 15 erzielt.

Vor der Verwendung von Katalysatoren mit höherem Gehalt an Zinksalz haben diese Kontakte den Vorteil, daß das Aussublimieren des Zinksalzes und die damit verbundenen Nebenreaktionen und Betriebsstörungen nicht eintreten. Ferner zeichnen sich die Katalysatoren, mit welchen außer Vinylazetat noch die Vinylester der Propion-, Butter-, Isohexylsäure hergestellt werden können, durch eine besondere Lebensdauer aus.

Die Aktivität und Lebensdauer der Katalysatoren wird gesteigert, wenn man sie möglichst bald nach der Imprägnierung des Trägers trocknet[19]).

Man läßt in einer Mischmaschine zu einer Aktivkohle von 3 mm Körnung so viel heiße, gesättigte Zinkazetatlösung zulaufen, daß auf 1 Teil Aktivkohle 0,7 kristallwasserhaltiges Zinkazetat kommen. Zur Erzielung einer gleichmäßigen Imprägnierung läßt man zusätzlich Dampf in die Mischmaschine einströmen. Sobald die Zinkazetatlösung völlig aufgesaugt worden ist, wird der Mischer entleert, der heiße Katalysator in dünner Schicht ausgebreitet und abkühlen gelassen, bis er oberflächlich trocken erscheint. Der völlig schwarze Katalysator, der keine Auskristallisation an der Oberfläche zeigt, wird alsdann unverzüglich in den Reaktionsofen gefüllt. Nach dessen Verschließen füllt man die Apparatur mit Stickstoff, der mittels eines Gebläses im Kreislauf geführt wird. Der so durch den Katalysator gepumpte Stickstoff wird mit Hilfe von Vorwärmern allmählich auf 100° aufgeheizt und das von ihm fortgeführte Wasser in Kühlern abgeschieden. Auf diese Weise gelingt es binnen kurzer Zeit, den Kontakt zu trocknen. Durch weitere Steigerung der Temperatur auf 150° wird anschließend das Kristallwasser aus dem Zinkazetat ausgetrieben. Wenn von den Kühlern kein Kondensat mehr abläuft, werden die letzten Wasserreste durch Eisessigdampf aus dem Katalysator entfernt, wobei letzterer so lange durch die Kontaktmasse geführt wird, bis die durchgetriebene Essigsäure im Kondensator wasserfrei anfällt.

Als Vinylierungskatalysator eignen sich nach R. Staeger[20]) weiter basische Zinkazetate, besonders das in Chloroform lösliche basische Azetat der Zusammensetzung $Zn_4O(OOC{\cdot}CH_3)_6$.

Zur Bereitung des Katalysators wird ein Trägerstoff, wie Aktivkohle oder Kieselsäuregel, mit der Lösung dieses basischen Zinkazetats in Chloroform imprägniert.

Man kann einen brauchbaren Katalysator auch dadurch erhalten, daß man von normalem Zinkazetat ausgeht und dieses mindestens zum Teil in ein basisches Zinkazetat überführt, indem man den Katalysator in Gegenwart von Wasser in einem essigsäurefreien Gasstrom mehrere Stunden auf 220 bis 250° erhitzt.

Katalytisch wirksam sind ferner nach H. Berg und H. Heim[21]) die durch Imprägnierung von Trägerstoffen, besonders Aktivkohle mit einer Schmelze aus dem Zink- oder Kadmiumsalz der betreffenden organischen Säure, z. B. Essigsäure, und dem entsprechenden Salz einer basischen Stickstoffverbindung, gegebenenfalls in Gegenwart eines Überschusses dieser Stickstoffverbindung, erhaltenen Massen.

W. V. Freed[22]) hat schließlich als Vinylierungskatalysatoren Zinkchromit mit Kadmiumchromit und gegebenenfalls Quecksilberchromit verwendet. Mit diesem Kontaktgemisch wird nicht nur die Anlagerung von Azetylen an Essigsäure, sondern auch anderen Fettsäuren oder aromatischen Säuren katalysiert.

Von der Firma Soc. Belge de l'Azote et des Produits Chimiques du Marly Soc. Ann.[23]) sind ferner Katalysatoren empfohlen worden, die aus Silikaten oder Polysilikaten von Zink und bzw. oder Kadmium bestehen, die auf Kieselsäuregel verteilt sind und ohne Aktivkohle verwendet werden können.

Zur Herstellung der Katalysatoren behandelt man z. B. eine Natriumsilikatlösung von 36° Bé in der Kälte mit der Lösung eines Zinksalzes, z. B. Zinkchlorid, wäscht und formt den Niederschlag und trocknet ihn bei etwa 140°.

III. Allgemeine Vinylierungsverfahren

Die Bedingungen, unter denen die Anlagerung von Azetylen an eine Karbonsäure gelingt, hängt vielfach von der Zusammensetzung der letzteren ab. Während z. B. bei niedermolekularen aliphatischen Karbonsäuren die Kondensation mit Azetylen sowohl in gasförmiger als auch in flüssiger Phase erfolgen kann, gelingt die Vinylierung bei höhermolekularen Säuren nur in flüssiger Phase.

Die Arbeitsbedingungen müssen bei beiden Verfahrensweisen stets so gewählt werden, daß die Anlagerung von Azetylen an die Karbonsäuren im Sinne der Gleichung (1) verläuft, somit die Bildung der Äthylidendiester weitgehend unterdrückt wird. Ferner muß die Möglichkeit einer Polymerisation der gebildeten Vinylester ausgeschaltet werden.

Aus diesen Gründen erscheint es verständlich, wenn verschiedene Verfahren entwickelt wurden, die unter Verwendung der vorgeschriebenen Ka-

[17]) DRP. 403784, Cons. f. elektrochem. Ind. G. m. b. H.

[18]) I. G. Farbenindustrie A. G.

[19]) Dr. A. Wacker Ges. f. elektrochem. Ind. G. m. b. H.

[20]) FP. 900835, R. Staeger.

[21]) FP. 881914, Dr. A. Wacker Ges. f. elektrochem. Ind. G. m. b. H.

[22]) AP. 2411962, E. I. du Pont de Nemours & Co.

[23]) FP. 910575, Soc. Belge de l'Azote et des Produits Chimiques du Marly Soc. Ann.

talysatoren die Herstellung von Vinylestern in technisch wirtschaftlicher Weise ermöglichen.

a) Vinylierung in Gasphase

Bei dem von der Firma Consortium f. elektrochem. Ind. G. m. b. H.[24]) entwickelten Verfahren leitet man zur Anlagerung an Karbonsäuren Azetylen mit dem Dampf einer Karbonsäure über erhitzte Katalysatoren, der auf Seite 40 genannten Art.

Bei dieser Vinylierung in der Gasphase kann man auch den von H. Walter[23a]) vorgeschlagenen Kontakt verwenden, der aus einer mit Phosphorsäure oder Phosphorpentoxyd imprägnierten Aktivkohle besteht, der noch Oxyde oder Salze des Zinks, Kadmiums oder Silbers zugesetzt werden können.

Um einen hohen Umsatz bei der zu vinylierenden Karbonsäure zu erzielen, leitet man die Reaktionsteilnehmer in verhältnismäßig langsamem Strom über den Katalysator zu.

Dies hat aber den Nachteil, daß neben Vinylestern als unerwünschte Nebenprodukte Ester des Äthylidenglykols entstehen und ferner, daß innerhalb einer kurzen Betriebsdauer eine Verharzung und Verrußung des Katalysators eintritt.

Deshalb hat man versucht, das aus Azetylen und verdampfter Karbonsäure bestehende Dampfgemisch mit relativ großer Geschwindigkeit durch den erhitzten Kontakt zu leiten[25]).

Der Umsatz von nur 10 bis 15% ist ein Nachteil dieses Verfahrens.

Spätere Versuche haben ergeben, daß die Ausbeute an Vinylestern in gewisser Hinsicht von der Zusammensetzung des Zinkazetat-Aktivkohle-Kontaktes abhängig ist, und zwar dann, wenn die Reaktionsteilnehmer mit relativ kleiner Strömungsgeschwindigkeit über den Vinylierungs-Kontakt geleitet werden[26]). Die besten Ausbeuten an Vinylestern unter gleichzeitiger Zurückdrängung der unerwünschten Nebenreaktionen werden mit Katalysatoren erreicht, welche die bereits angegebenen Zusammensetzungen aufweisen.

Führt man dieses Gasphasenverfahren in größerem Maßstabe durch, so ist es schwierig, die bei der Reaktion auftretende Wärmemenge abzuleiten; es ist nicht ohne weiteres möglich, die Kontakträume beliebig zu vergrößern, weil bei großen Abständen von der Wand Überhitzungen im Innern des Kontaktraumes auftreten, die zu Nebenreaktionen und zur Erlahmung des Katalysators führen können.

Deshalb lassen M. Mugdan und Th. Rost[27]) die Reaktion im Innern einer indifferenten Flüssigkeit vor sich gehen, in der der Katalysator, vorzugsweise eine mit einem Metallsalz imprägnierte Aktivkohle, in fein verteilter Form suspendiert ist. Zur Verteilung des Kontaktes eignen sich Kohlenwasserstoffe, insbesondere Paraffin.

Auch Salzschmelzen, z. B. Natrium-Kaliumazetat oder Natrium-Kalium-Zinkazetat, können, wenn auch mit weniger gutem Erfolg, angewandt werden.

Die bessere Abführung der bei der Vinylierung von Karbonsäuren auftretenden Reaktionswärme wird aber nach H. Berg und L. Beer[28]) erreicht, wenn man die Reaktion in einem Kontaktofen vornimmt, in dem nahe beieinander abwechselnd Kontakt- und Kühlzonen liegen und Isophoron oder Isophoron enthaltende Flüssigkeitsgemische als Kühlmittel benutzt.

Nach L. Beer, H. Berg und W. Guber[29]) kann man an Stelle von Isophoron die isophoronhaltigen Nachlauffraktionen der Azetondestillation, beispielsweise zwischen 161 und 187°, oder zwischen 188 und 211° siedendes Azetonöl als Heiz- und Kühlmittel verwenden. Man kann diese Azetonöle ferner gemeinsam mit Heißdampfzylinderölen benützen.

Zur Vinylierung wird ein Gemisch von Azetylen und Karbonsäuredampf im Verhältnis 1 zu 1 bis 10 zu 1 verwendet. Dieses Gasgemisch wird durch die mit einem Zinkazetat-Aktivkohle-Kontakt gefüllten Reaktionsrohre geführt. Aus den Reaktionsdämpfen wird der gebildete Vinylester, zweckmäßig unter erhöhtem Druck, abgeschieden und das restliche Gasgemisch in den Ofen zurückgeführt.

So erhält man Ausbeuten von über 90%.

Auch die bei der Fischer-Tropsch-Synthese erprobten Kontaktöfen mit Wärmeableitblechen leiten die Reaktionswärme gut ab[30]).

Die Firma Stockholms Superphosphat Fabriks Aktiebolag[31]) schaltet zur Abführung der Reaktionswärme mehrere Kontaktöfen verschiedener Größe hintereinander. Der in jedem Ofen gebildete Vinylester wird durch Kühlung aus dem Reaktionsgemisch abgeschieden[32]).

Praktisch wird so gearbeitet, daß man den größten Kontaktofen an erster Stelle anordnet und die übrigen stets kleiner werden läßt. Das durch die Öfen geführte Azetylen wird vor jedem Ofen mit Karbonsäuredampf angereichert und die nach Kühlung und Abscheidung des Vinylesters anfallenden Restgase in den nächsten Ofen geführt.

Zweckmäßig wählt man als letzten Reaktionsraum einen Ofen, der größer als der vorletzte ist, und reichert das Azetylen vor dem Eintritt in diesen Ofen mit mehr Karbonsäure an als beim Eintritt in den vorhergehenden Ofen.

Die Aufgabe des ersten Ofens besteht weniger darin, Vinylester zu bilden, als vielmehr darin, die Kontaktgifte zu binden; er büßt dadurch zwar mit der Zeit seine Leistungsfähigkeit ein, aber selbst dann, wenn keine Esterbildung mehr erfolgt, vermag er durch Bindung der Kontaktgifte die nachgeschalteten Öfen vor Kontaktvergiftung zu schützen, wodurch deren Lebensdauer verlängert wird.

Eine weitere Verlängerung der Lebensdauer der Katalysatoren läßt sich bei dieser Arbeitsweise noch dadurch erzielen, daß man das verbrauchte Azetylen des Kreislaufsystems durch solches Azetylen ersetzt, das bereits in einem Vorkatalysatorsystem eine gleiche Reaktion wie die des Kreislaufsystems durchlaufen hat.

[23a]) AP. 2191053, Deutsche Gold- & Silber-Scheideanstalt vorm. Roessler.

[24]) DRP. 403784, Cons. f. elektrochem. Ind. G. m. b. H.

[25]) DRP. 485271, Österr. P. 130637, FP. 649455, Cons. f. elektrochem. Ind. G. m. b. H.

[26]) I. G. Farbenindustrie A. G.

[27]) DRP. 553071, Cons. f. elektrochem. Ind. G. m. b. H.

[28]) Norw. P. 67657, Dr. A. Wacker Ges. f. elektrochem. Ind. G. m. b. H.

[29]) DRP. 718743, Dr. A. Wacker Ges f. elektrochem. Ind. G. m. b. H.

[30]) Dr. A. Wacker, Ges. f. elektrochem. Ind. G. m. b. H.

[31]) Schwz. P. 246671, Stockholms Superfosfat fat Fabriks Aktiebolag.

[32]) Schwz. P. 246670, Stockholms Superfosfat Fabriks Aktiebolag.

b) Vinylierung in flüssiger Phase

Vinylierungsverfahren, bei denen ein Gemisch von Azetylen und Karbonsäuredampf über Katalysatoren geleitet wird, gestatten nur die Gewinnung von Vinylestern der niederen Glieder der Fettsäurereihe.

Schon bei Propionsäure oder Buttersäure werden ungenügende Ausbeuten erhalten; bei höhermolekularen Fettsäuren versagen diese Verfahren aber ganz.

In diesen Fällen erfolgt die Vinylierung, wie noch später gezeigt wird, in flüssiger Phase.

Nach diesem Prinzip kann man aber auch niedermolekulare Karbonsäuren Azetylen unter Bildung von Vinylestern anlagern.

Dazu wird der Katalysator in der bei der Reaktionstemperatur flüssigen Karbonsäure oder in einer Lösung derselben suspendiert und Azetylen in diese Suspension eingeleitet.

Als Beispiel für diese Art der Vinylierung kann hier die Herstellung von Vinylpropionat nach dem von H. Lange und O. Dorrer[33]) beschriebenen Verfahren erwähnt werden.

In ähnlicher Weise kann man Vinylpropionat durch Anlagerung von Azetylen an Propionsäure in Gegenwart des von H. B. Dykstra[34]) benützten Kontaktgemisches erhalten.

Das zur Vinylierung in die flüssige Karbonsäure einzuleitende Azetylen beladen H. Beller, R. E. Christ und F. Wuerth[35]) zuvor mit dem Dampf der gleichen Karbonsäure.

Die Einwirkung von Azetylen auf flüssige aliphatische Karbonsäuren[36]) kann auch in Gegenwart einer Trisulfonsäure und Quecksilbersulfat erfolgen.

Die zu vinylierende Karbonsäure kann gegebenenfalls in einem geeigneten Lösungsmittel gelöst werden. H. B. Dykstra und C. Sly[37]) haben hierbei solche Verdünnungsmittel vorgeschlagen, deren Siedepunkt zwischen dem der Säure und dem des entstandenen Vinylesters oder über beiden liegt. Auf diese Weise können z. B. die Vinylester der Essig- und Ameisensäure hergestellt werden.

Neben dieser diskontinuierlichen Arbeitsweise kann man die Anlagerung von Azetylen an die in flüssiger Form vorliegende Karbonsäure auch kontinuierlich durchführen, wobei man z. B. bei Verwendung des von W. Weibezahn[38]) vorgeschlagenen Gemisches aus Quecksilbersalz und Borfluorid als Katalysator wie folgt arbeiten kann:

Das Azetylen wird im komprimierten Zustand in Reaktionstürme eingeleitet, die mit der zu vinylierenden Karbonsäure unter Zusatz der Katalysatoren gefüllt sind. Hierbei trägt man Sorge dafür, daß im oberen Teil des Turmes ein bestimmter Betrag der Reaktionsflüssigkeit zwecks Isolierung des Vinylesters abgezweigt wird, während man gleichzeitig die entsprechende Menge frischer Kontaktflüssigkeit am unteren Ende des Turmes zuführt.

Das überschüssige Azetylen wird, gegebenenfalls nach Gewinnung des darin noch enthaltenen Vinylesters, im Rundlauf der Apparatur zugeführt.

Das Arbeiten unter Druck hat besondere Vorteile, da infolge der dadurch erhöhten Löslichkeit des Azetylens die Reaktion beschleunigt wird.

IV. Besondere Vinylierungsverfahren

Die Eigenschaften der Vinylester werden nicht nur durch die diesen Estern charakteristische Vinylgruppe $CH_2 = C<$ bestimmt, sondern hängen in hohem Maße auch von dem an den Vinylalkohol gebundenen Säurerest ab.

Von den Vinylestern haben besonders die Ester aliphatischer Karbonsäuren große Bedeutung erlangt; dies gilt insbesondere für die Vinylester der niedermolekularen Fettsäuren, von welchen wiederum der Vinylester der Essigsäure der wichtigste ist.

Infolge der spezifischen Eigenschaften ihrer polymeren Formen sind auch die Vinylester höhermolekularer Fettsäuren, ferner die Vinylester von halogenierten Monokarbonsäuren, Dikarbonsäuren, aromatischen Säuren, Oxysäuren usw. sehr wertvoll.

Diese verschiedenen Vinylester erfordern vielfach besondere Herstellungsverfahren, wie nachstehend gezeigt wird.

a) Essigsäurevinylester

Von den Vinylestern hat das Vinylazetat die größte Bedeutung als Ausgangsmaterial für das vielseitig verwendbare Polyvinylazetat erlangt. Deshalb wurden eine Vielzahl von Verfahren zur Herstellung gerade dieses Vinylesters entwickelt.

Die Anlagerung von Azetylen an Essigsäure wird durch die bereits erwähnten Kontakte in verschieden hohem Maße katalytisch beschleunigt. Neben Quecksilberverbindungen, wie Quecksilberazetat oder Quecksilbersulfat, das nach H. Walter[39]) auf Kieselsäuregel aufgetragen sein kann, katalysieren besonders Zink- und Kadmiumsalze die Vinylierung von Essigsäure.

Diese Reaktion kann sowohl in gasförmiger als auch flüssiger Phase erfolgen.

Unter Verwendung von Zink- oder Kadmiumazetat als Kontakt stellt die Firma Consortium f. elektrochem. Ind. G. m. b. H.[40]) Vinylazetat in folgender Weise her:

Man leitet z. B. ein Gemisch gleicher Volumina gereinigten Azetylens und Essigsäuredampf durch ein auf 200° erhitztes Rohr, das als Kontakt eine mit konzentrierter Kadmiumazetatlösung imprägnierte Aktivkohle enthält. Nach dem Fraktionieren kann man aus dem Reaktionsgemisch das Vinylazetat gewinnen.

Ebenso kann man Vinylazetat herstellen, wenn man Azetylen und Essigsäuredampf über eine mit Zinkazetat imprägnierte Aktivkohle leitet[41]).

Die mit diesem Kontakt erzielbare Ausbeute an Vinylazetat hängt dabei in hohem Maße von der Bereitung und Zusammensetzung dieses Kontaktes sowie von dem Verhältnis und der Strömungsgeschwindigkeit der über den Kontakt zu leitenden Reaktionskomponenten ab.

Beim Arbeiten in der Gasphase werden besonders hohe Ausbeuten an Vinylazetat erhalten bei

[33]) DRP. 637257, I. G. Farbenindustrie A. G.
[34]) AP. 1849616, E. I. du Pont de Nemours & Co.
[35]) AP. 2472084, AP. 2472086, General Anilin & Film Corp.
[36]) FP. 867066, Soc. des Usines Chimiques Rhône-Poulenc.
[37]) EP. 319589, E. I. du Pont de Nemours & Co.
[38]) DRP. 582544, I. G. Farbenindustrie A. G.
[39]) DRP. 599631, Deutsche Gold- & Silber-Scheideanstalt vorm. Roessler.
[40]) DRP. 403784, Cons. f. elektrochem. Ind. G. m. b. H.
[41]) Ital. P. 393734, Lonza Elektrizitätswerke und Chemische Fabriken A. G.

gleichzeitiger Unterdrückung der Bildung störender Nebenprodukte, wenn man Zinkazetat-Aktivkohle-Kontakte der auf Seite 42 genannten Zusammensetzung verwendet[42]).

Bei geeigneter Abführung der Reaktionswärme liefert ein derartiger Kontakt bei der Umsetzung von Essigsäure und Azetylen bei einer Temperatur von 180° Vinylazetat in einer Ausbeute von 96% bei einem Umsatz von 90 bis 95%. Die stündliche Leistung beträgt 200 g Reinvinylazetat je Stunde und Kilogramm Kontakt.

Die Anlagerung von Azetylen an Essigsäure in Gegenwart von Zinkazetat-Aktivkohle-Kontakten wird vorteilhaft in den zur Vinylierung von Karbonsäuren entwickelten und bereits besprochenen Apparaturen vorgenommen.

Besonders gute Ausbeuten an Vinylazetat sollen ferner erhalten werden, wenn man nach R. Staeger[43]) Azetylen mit Essigsäuredampf bei 200 bis 220° über Katalysatoren leitet, die basisches Zinkazetat allein oder im Gemisch mit anderen Katalysatoren enthalten. Die Gegenwart geringer Mengen Wasser, z. B. 0,2%, sind von Vorteil.

Zur Herstellung von Vinylazetat leitet die Firma Dr. A. Wacker Ges. f. Elektrochem. Ind. G. m. b. H.[44]) ein auf 220 bis 250° vorgewärmtes Gemisch aus 4 bis 5 Kubikmeter Azetylen und ungefähr 5 kg Essigsäure stündlich durch einen 75 mm weiten und 170 cm langen Reaktionsraum, in dem sich 7 Liter Aktivkohle befinden, die mit einer Schmelze aus Zinkazetat-Ammoniumazetat imprägniert ist. Die Temperatur des Reaktionsofens wird anfangs zwischen 210 und 220° gehalten und schließlich auf 250° gesteigert. Das den Reaktionsraum verlassende Dampfgemisch wird gekühlt, wobei sich neben Essigsäure praktisch reines Vinylazetat abscheidet; die nicht kondensierbaren Anteile gehen im Kreislauf wiederum dem Ofen zu. Je Stunde erhält man dabei 600 bis 700 g Vinylazetat. Der Kontakt ist wochenlang brauchbar, ohne daß die Leistung wesentlich sinkt.

Zur Vinylierung von Essigsäure führt W. V. Freed[45]) Azetylen und Essigsäuredampf im Verhältnis von 0,5 zu 1 bis 3 zu 1 bei 100 bis 350° über Kontakte, die aus Zinkchromit und bzw. Kadmiumchromit und gegebenenfalls Quecksilberchromit bestehen.

Eine Katalysierung der Anlagerung von Azetylen an Essigsäure in der Gasphase bewirken auch Zink- oder Kadmiumsilikate oder die entsprechenden Polysilikate[46]).

Mit dem von H. Walter[47]) beschriebenen Kontakt erhält man Vinylazetat, indem man über diesen Kontakt Azetylen und Essigsäuredampf bei 300° leitet.

Das zur Anlagerung an Essigsäure benützte Azetylen beladen H. Beller, R. E. Christ und F. Wuerth[48]) zuvor mit Essigsäuredampf.

Zahlreich sind auch die Verfahren zur Herstellung von Vinylazetat durch Anlagerung von Azetylen an Essigsäure in flüssiger Phase.

Als Katalysatoren dienen hier vielfach Quecksilberverbindungen, vor allem Quecksilberazetat und Quecksilbersulfat.

So erhält man z. B. Vinylazetat in guter Ausbeute, wenn man Azetylen in ein Gemisch von wasserfreier Essigsäure und Quecksilbersulfat einleitet[49]).

Nach einem älteren Verfahren[50]) stellt man Vinylazetat so dar.

Man emulgiert in 100 Teilen Eisessig 4 Teile Quecksilbersulfat und leitet durch die schwach angewärmte Emulsion unter kräftigem Rühren ein Mehrfaches der absorbierten Azetylenmenge. Das übergehende Vinylazetat wird durch Kondensation bzw. Auswaschen mit geeigneten Lösungsmitteln, z. B. Essigsäure, gewonnen und das überschüssige Azetylen im Kreislauf dem Reaktionsgefäß wieder zugeführt. Die verbrauchte Essigsäure wird durch kontinuierliche oder diskontinuierliche Zugabe zur Reaktionsflüssigkeit ersetzt.

Die Wirksamkeit dieser Kontakte hängt jedoch weitgehend von der Art ihrer Bereitung ab.

Ein durch Fällung einer auf 70 bis 80° erhitzten Lösung von Quecksilberazetat mit Alaun erhaltener Katalysator besitzt nur eine geringe Wirksamkeit.

Der Kontakt, den man mit Oleum, das SO_3 im Überschuß enthält, aus Hg-Azetatlösung ausfällt, ist katalytisch besonders wirksam. Dabei darf die Temp. 45° C nicht übersteigen[51]).

Die besten Ergebnisse an Vinylazetat werden erhalten, wenn man bei Temperaturen zwischen 20 und 60°, vorzugsweise zwischen 30 und 50°, arbeitet und einen Überschuß an Azetylen verwendet.

Der aus Essigsäure und Quecksilbersulfat bestehenden Reaktionsmischung kann man Trisulfonsäure zusetzen[52]).

Vinylazetat wird ferner in einer Ausbeute von mehr als 90% erhalten, wenn man Azetylen in eine Katalysatorsuspension von sulfoessigsaurem Quecksilber bei 25° und einem geringen Überdruck einleitet[53]).

Nach diesem von H. B. Dykstra[54]) entwickelten Verfahren leitet man Azetylen in eine Mischung von Essigsäure, sulfoessigsaurem Essigsäureanhydrid und Quecksilbersulfat bei Temperaturen unterhalb von 50° mit solcher Geschwindigkeit ein, daß das Azetylen völlig absorbiert wird.

Dem vorbeschriebenen Gemisch aus Quecksilbersulfat, Sulfoessigsäure, Essigsäure und Essigsäureanhydrid kann man nach D. E. Strain[55]) noch Eisensulfat zusetzen.

Die katalytische Wirkung von Quecksilberverbindungen bei der Vinylierung von Essigsäure

---

[42]) I. G. Farbenindustrie A. G.

[43]) FP. 900 835, R. Staeger.

[44]) Dr. A. Wacker Ges. f. elektrochem. Ind. G. m. b. H.

[45]) AP. 2 411 962, E. I. du Pont de Nemours & Co.

[46]) FP. 910 575, Soc. Belge de l'Azote et des Produits Chimiques du Marly Soc. Ann.

[47]) AP. 2 191 053, Deutsche Gold- & Silber-Scheideanstalt vorm. Roessler.

[48]) AP. 2 472 084, AP. 2 472 086, General Aniline & Film Corp.

[49]) FP. 885 692, FP. 885 693, A. Bata S. A.

[50]) DRP. 483 780, Cons. f. elektrochem. Ind. G. m. b. H.

[51]) DRP. 559 436 Canadian Electro Produits Co. Ltd.

[52]) FP. 867 066, Soc. des Usines Chimiques Rhône-Poulenc.

[53]) FP. 898 138, Belg. P. 452 149, Lonza-Werke Elektrochemische Fabriken G. m. b. H.

[54]) AP. 1 849 616, E. I. du Pont de Nemours & Co.; EP. 351 318, Imperial Chemical Industries Ltd.

[55]) AP. 1 849 647, E. I. du Pont de Nemours & Co.

kann durch verschiedene Zusätze noch gesteigert werden. Eine solche Verbesserung wird nach W. Weibezahn[56]) durch Borfluorid bewirkt.

In ebenso guter Ausbeute wird nach O. Nicodemus und W. Weibezahn[57]) Vinylazetat erhalten, wenn man die durch Quecksilberverbindungen katalysierte Vinylierung der Essigsäure in Gegenwart eines Gemisches von Borsäure und Fluorwasserstoff vornimmt.

Nach Angaben der gleichen Forscher[58]) werden gleich günstige Resultate erhalten, wenn man als Zusatz Borfluorid und Fluorwasserstoff verwendet.

Bei der in vorbeschriebener Weise durchgeführten Vinylierung setzt die Firma Gevaert Photo Producten N. V.[59]) der Reaktionsmasse oder einem ihrer Bestandteile vor der Kondensation einen Vinylester zu.

Gute Ausbeuten und weitaus größere Raum-Zeit-Ausbeuten werden nach H. Lange und O. Dorrer [60]) erhalten, wenn man neben den Quecksilberverbindungen die fertig gebildete Komplexverbindung Borfluorid-Essigsäure verwendet.

Bei der Vinylierung von Essigsäure in Gegenwart von Quecksilberverbindungen kann man die Bildung unerwünschter Nebenreaktionen zurückdrängen, wenn man der Reaktionsmischung eine kleine Menge Kakodyloxyd zusetzt[61]).

In Gegenwart der von W. J. Toussaint[62]) benützten Quecksilberverbindungen von anorganischen höhermolekularen Heteropolysäuren der auf Seite 41 beschriebenen Art kann man Vinylazetat erhalten.

Die Vinylierung von Essigsäure kann nach H. B. Dykstra und C. Sly[63]) auch in Gegenwart von Verdünnungsmitteln erfolgen, deren Siedepunkt zwischen der Essigsäure und dem Vinylazetat oder über den Siedepunkten beider liegt.

b) Crotonsäurevinylester

Die Anlagerung von Azetylen an Crotonsäure kann nach einem Verfahren der Firma I. G. Farbenindustrie A. G.[64]) in der Weise erfolgen, daß man Azetylen mit dem Dampf der Crotonsäure über die auf Seite 42 beschriebenen Zinkazetat-Aktivkohle-Kontakte leitet.

Nach einem anderen Verfahren von H. Lange und O. Dorrer[65]) erfolgt Vinylierung von Crotonsäure in Gegenwart eines aus einer Quecksilberverbindung von Borfluorid-Essigsäure bestehenden Kontaktgemisches.

Zur Herstellung von Crotonsäurevinylester geht die Firma Distillers Co. Ltd.[66]) von einer Lösung von Crotonsäure in einem organischen Lösungsmittel aus. Zu dieser Lösung wird eine Quecksilberverbindung und Schwefelsäure gegeben, wobei Quecksilbersulfat ausfällt. In dieses Reaktionsgemisch wird bei Temperaturen unter 30° Azetylen in solcher Menge eingeleitet, wie laufend absorbiert wird.

Als Lösungsmittel für die Crotonsäure verwendet K. H. W. Tureck[67]) Äthylidendicrotonat. Die Umsetzung von Azetylen erfolgt in Gegenwart einer Quecksilberverbindung, z. B. Quecksilbersulfat, bei Temperaturen nicht über 50°, z. B. 25 bis 30°.

c) Buttersäurevinylester

Nach den im allgemeinen Teil beschriebenen Verfahren kann man auch Buttersäure mit Azetylen zu dem entsprechenden Vinylester kondensieren.

W. Weibezahn[68]) katalysiert z. B. diese Kondensation mit einem Quecksilbersalz, dem Borfluorid zugesetzt wird.

Das den Quecksilberverbindungen zuzusetzende Borfluorid kann nach O. Nicodemus und W. Weibezahn[69]) in der zu vinylierenden Buttersäure hergestellt werden.

Bei der Vinylierung nach vorbeschriebenem Verfahren kann man der Reaktionsmasse oder einem ihrer Bestandteile vor der Umsetzung einen Vinylester in geringer Menge zusetzen[70]).

Der Zusatz von Vinylester bewirkt, wie schon die Firma Dr. A. Wacker Ges. f. elektrochem. Ind. G. m. b. H.[71]) früher festgestellt hat, ein Zurückdrängen der störenden Nebenreaktionen.

d) Fettsäurevinylester

Es ist bereits erwähnt worden, daß die Anlagerung von Azetylen an Fettsäuren in Gegenwart von Katalysatoren in der Gasphase nur geringe, technisch durchaus unbefriedigende Ausbeuten an Vinylestern ergibt.

Auch bei der Kondensation von Azetylen und Fettsäuren in Gegenwart von Quecksilbersalzen und Borfluorid-Essigsäure nach dem von H. Lange und O. Dorrer[72]) entwickelten Verfahren[73]) ist die Ausbeute an Vinylestern sehr klein.

Ebenso unbefriedigende Ausbeuten werden bei dem von der Firma Gevaert Photo Producten N. V.[74]) angegebenen Verfahren z. B. bei der Herstellung von Laurinsäurevinylester erhalten.

Nach W. Reppe[75]) kann man aber Vinylester von Fettsäuren, die mehr als vier Kohlenstoffatome im Molekül enthalten, ebenfalls leicht und mit hohen Ausbeuten aus Azetylen und den entsprechenden Fettsäuren erhalten, wenn man hierbei Zink- oder Kadmiumsalze organischer Säuren, zweckmäßig der zur Veresterung kom-

---

[56]) DRP. 582544, I. G. Farbenindustrie A. G.

[57]) DRP. 636212, Zusatz zu DRP. 582544; Schwz. P. 184765, Zusatz zu Schwz. P. 175025; FP. 46452, Zusatz zu FP. 773476; Schwed. P. 86490, I. G. Farbenindustrie A. G.

[58]) DRP. 604640, I. G. Farbenindustrie A. G.

[59]) FP. 907514, EP. 613834, Gevaert Photo Producten N. V.

[60]) DRP. 637257, I. G. Farbenindustrie A. G.

[61]) EP. 579715, E. I. du Pont den Nemours & Co.

[62]) FP. 827757, EP. 490334, Carbide and Carbon Chemicals Corp.

[63]) EP. 319589, E. I. du Pont de Nemours & Co.

[64]) I. G. Farbenindustrie A. G.

[65]) DRP. 637257, I. G. Farbenindustrie A. G.

[66]) AP. 2316472, Distiller Co. Ltd.

[67]) EP. 527665, Distillers Co. Ltd.

[68]) DRP. 582544, I. G. Farbenindustrie A. G.

[69]) DRP. 636212, Zusatz zu DRP. 582544, Schwz. P. 184765, Zusatz zu Schwz. P. 175025, FP. 46252, Zusatz zu FP. 773476, Schwed. P. 86490, I. G. Farbenindustrie A. G.

[70]) FP. 907514, EP. 613834, Gevaert Photo Producten N. V.

[71]) FP. 897033, Dr. A. Wacker Ges f. elektrochem. Ind. G. m. b. H.

[72]) DRP. 637257, I. G. Farbenindustrie A. G.

[73]) DRP. 588352, EP. 395478, I. G. Farbenindustrie A. G.

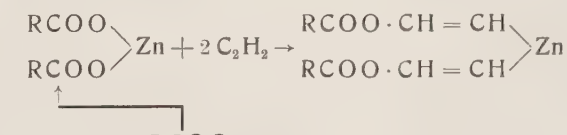
[74]) FP. 907514 Gevaert Photo Producten N. V.

[75]) DRP. 588352, I. G. Farbenindustrie A. G.

menden Säuren, als Katalysatoren verwendet und in flüssiger Phase, zweckmäßig unter Druck, arbeitet.

Die Reaktion verläuft im allgemeinen besser und schneller mit Zinkkatalysatoren. Mit der Menge des Katalysators soll man nicht unter 2 Prozent, berechnet als Zink- bzw. Kadmiumoxyd auf die angewandte höhere Fettsäure, heruntergehen, da sonst die Reaktion zu langsam verläuft und hierdurch eine Polymerisation eines Teiles des gebildeten Vinylesters eintreten kann. Man arbeitet z. B. in der Weise, daß man Zinkoxyd in der Fettsäure auflöst und, gegebenenfalls nach Entfernung der geringen Menge des hierbei entstandenen Wassers durch Erhitzen im Vakuum, die Lösung der Einwirkung von Azetylen unterwirft.

Zur Beschleunigung der Azetylenaufnahme können dem Reaktionsgemisch großoberflächige Stoffe, wie Aktivkohle, Fullererde und Kieselsäuregel, zugesetzt werden. Der Reaktionsverlauf entspricht somit dem folgenden Schema:



Zur Vinylierung eignen sich nach diesem Verfahren sowohl gesättigte, als auch ungesättigte Fettsäuren oder deren Gemische, wie solche bei der Verseifung natürlicher Fette oder Öle anfallen.

Die Kondensation erfolgt bei Temperaturen zwischen 120 bis 300°, zweckmäßig zwischen 160 und 180°. Soweit es die Siedepunkte der Fettsäuren erlauben, kann man ohne Anwendung von Druck arbeiten, doch empfiehlt sich in fast allen Fällen das Arbeiten unter Druck, weil hierdurch die Reaktionsgeschwindigkeit erheblich vergrößert wird und Verluste durch Polymerisation der Vinylester vermieden werden. Hierbei ist jedoch eine genügende Verdünnung des Azetylens mit indifferenten Gasen, wie Stickstoff oder Methan, erforderlich, um Explosionen auszuschließen. Durch Zusatz von indifferenten Lösungsmitteln, z. B. aliphatischen, aromatischen oder hydroaromatischen Kohlenwasserstoffen, läßt sich die Explosionsgefahr noch weiter vermindern. Die Verwendung von Lösungsmitteln bietet außerdem auch einen wirksamen Schutz gegen Polymerisation der Vinylester und ermöglicht, besonders im Falle der Benzinkohlenwasserstoffe, eine leichte und praktisch quantitative Abtrennung der als Katalysatoren verwandten Salze, die sich nach beendeter Reaktion und nach dem Abkühlen der Reaktionsmischung unter diesen Bedingungen praktisch quantitativ abscheiden und durch Filtration aus der Reaktionsmischung abtrennen lassen.

Das Verfahren kann diskontinuierlich oder kontinuierlich ausgeführt werden. Man benützt im letzteren Falle am zweckmäßigsten einen heizbaren und gegebenenfalls kühlbaren druckfesten Reaktionsturm, der mit der auf die Reaktionstemperatur aufgeheizten Fettsäure, in der etwa 2 Prozent Zinkoxyd gelöst sind, gefüllt ist, und leitet durch diesen Turm Azetylen, das gegebenenfalls mit inerten Gasen verdünnt ist, von unten nach oben hindurch. Das nicht umgesetzte Azetylen wird in den Turm zurückgeführt. Der entstandene Vinylester wird kontinuierlich am oberen Ende des Turmes abgezogen, während am unteren Turmende gleichfalls kontinuierlich frische Fettsäure zusammen mit dem Katalysator eingebracht wird.

Auch die Destillation der erhaltenen Vinylester kann kontinuierlich vorgenommen werden, wobei zweckmäßig zur Verhinderung einer Polymerisation im Vakuum unter Verwendung von emaillierten oder kupfernen Destillationsbasen destilliert wird, gegebenenfalls unter Zusatz von die Polymerisation verhindernden Stoffe.

e) Abietinsäurevinylester

Nach dem von W. Reppe[76]) entwickelten Verfahren kann man auch Abietinsäure mit Azetylen kondensieren, wobei die entsprechenden Vinylester erhalten werden.

An Stelle von Abietinsäure kann man mit dem gleich guten Erfolg ein Kolophonium mit hoher Säurezahl verwenden.

f) Tallölvinylester

Das als Tallöl bekannte Gemisch aus ungesättigten Fett- und Harzsäuren, das insbesondere Leinölfettsäuren und Kolophonium enthält, kann nach W. Reppe und W. Wolff[77]) nach dem von W. Reppe[78]) früher entwickelten Verfahren mit Azetylen zu Tallölvinylestern kondensiert werden.

Zur Herstellung dieser Vinylester kann man vom rohen Tallöl ausgehen.

Wesentlich reinere Tallölvinylester erhält man, wenn man von reinem Tallöl ausgeht, das durch Destillation von einem Teil seines Harzgehaltes befreit wurde.

Die nach dem vorbeschriebenen Verfahren erhaltenen Vinylester können durch Hochvakuumdestillation von den als Katalysatoren dienenden Zink- oder Kadmiumsalzen und Verunreinigungen befreit werden, wobei besonders helle Tallölvinylester erhalten werden.

g) Vinylester der Halbester von Dikarbonsäuren

Nach O. Nicodemus, H. Lange und O. Horn[79]) kann man bei Verwendung von Quecksilberverbindungen zusammen mit Borfluorid-Essigsäure, gegebenenfalls unter Zusatz von Fluorwasserstoffsäure, die Halbester von Dikarbonsäuren mit Azetylen zur Reaktion bringen, wobei die Vinylester dieser Halbester von Dikarbonsäuren erhalten werden.

Vinylester der genannten Halbester lassen sich auch herstellen, wenn man an Stelle von Borfluorid-Essigsäure Borfluorid, gegebenenfalls auch ohne Zusatz von Fluorwasserstoff, als Kontakt verwendet.

---

[76]) DRP. 589 970, Zusatz zu DRP. 588 352, I. G. Farbenindustrie A. G.

[77]) DRP. 722 465, Schwz. P. 214 165, Ital. P. 376 011 Schwed. P. 98 482, Norw. P. 63 073, I. G. Farbenindustrie A. G.

[78]) DRP. 588 352, EP. 395 478, I. G. Farbenindustrie A. G.

[79]) DRP. 638 003, I. G. Farbenindustrie A. G.

Dieses Vinylierungsverfahren eignet sich auch zur Herstellung von Vinylestern der Halbester von Äthylen-1,2-dikarbonsäuren.

Man kann z. B. den Fumarsäureäthylvinylester bzw. den Maleinsäureäthylvinylester in folgender Weise erhalten.

Zu 100 Teilen Fumarsäuremonoäthylester fügt man 2 Teile Quecksilberoxyd, 2 Teile einer Lösung, die 16 Teile Borfluorid-Essigsäure in Eisessig enthält, sowie 0,05 Teile Fluorwasserstoff und leitet unter gutem Rühren bei 35 bis 40° Azetylen ein. Nach Beendigung der Azetylenaufnahme, was nach 3 bis 4 Stunden der Fall ist, wird mit 4 Teilen wasserfreiem Natriumazetat versetzt, gut durchgerührt und der gebildeten Fumarsäureäthylvinylester im Vakuum polymerisiert.

Zur Herstellung des entsprechenden Maleinsäureäthylvinylesters werden zu 100 Teilen Maleinsäuremonoäthylester 1 Teil Quecksilberoxyd und 1 Teil einer Lösung, die 16 Teile Borfluorid-Essigsäure in Eisessig enthält, hinzugefügt und unter gutem Rühren bei 30 bis 40° Azetylen eingeleitet, bis die Azetylenaufnahme beendet ist, was nach 2 bis 3 Stunden der Fall ist. Nach der Zugabe von 4 Teilen wasserfreiem Natriumazetat wird gut durchgerührt und zur Entfernung der letzten Teile von nicht in Reaktion getretenem Halbester mit Bleikarbonat durchgerührt, mit entwässertem Gips getrocknet, mit Entfärbungskohle behandelt und filtriert. Ebenso wie der Maleinsäuremonoäthylester ist auch der Maleinsäureäthylvinylester nicht destillierbar.

Die Herstellung von Vinylestern der Halbester von Dikarbonsäure, z. B. Oxalsäureäthylvinylester, kann auch nach dem auf Seite 46 beschriebenen Verfahren der Firma Gevaert Photo Producten N. V.[80]) unter Verwendung von Quecksilbersalzen und Borfluorid, gegebenenfalls unter Zusatz von Fluorwasserstoff, sowie in Gegenwart von einer oder mehreren Vinylverbindungen erfolgen.

Vinylester der Halbester von aromatischen Dikarbonsäuren, z. B. der Phthalsäure, kann man nach den von W. Reppe[81]) ausgearbeiteten Verfahren erhalten.

h) Oxysäurevinylester

Mit Hilfe von Katalysatoren der bereits erwähnten Art kann man Azetylen auch an Oxysäuren bzw. der von diesen abgeleiteten Äther- oder Estersäuren anlagern.

Nach dem von H. Lange und O. Dorrer[82]) beschriebenen Verfahren kann man den Vinylester der Methoxyessigsäure z. B. auf folgende Weise erhalten.

100 Teile Methoxyessigsäure werden nach Zusatz von 1,5 Teilen Quecksilberoxyd und 1,65 Teilen einer 40 prozentigen Lösung von Borfluorid-Essigsäure in Eisessig bei 35° mit Azetylen behandelt. Nach Zugabe von wasserfreiem Natriumazetat wird der Vinylester abdestilliert und rektifiziert. Die Ausbeute beträgt, auf das aufgenommene Azetylen berechnet, 70 Prozent der Theorie.

Zur Herstellung des Vinylesters der Methioglykolsäure verfährt man wie folgt.

100 Teile Methioglykolsäure werden mit 5,6 Teilen Quecksilberoxyd und 0,4 Teilen Borfluorid-Essigsäure bei 10 bis 15° mit Azetylen behandelt. In wenigen Stunden tritt mehr als die Hälfte der eingesetzten Säure in Reaktion. Nach Einrühren von wasserfreiem Natriumazetat wird der Vinylester bei 50 bis 55° unter einem Druck von 9,5 mm Quecksilbersäule abdestilliert, mit Natriumbikarbonat entsäuert und rektifiziert. Die Ausbeute an reinem Ester, berechnet auf aufgenommenes Azetylen, beträgt 50 Prozent der Theorie.

Mit Hilfe der von W. Reppe[83]) entwickelten Arbeitsweise kann man in gleicher Weise, wie z. B. Phthalsäuremonoäthylester, auch Azetylsalizylsäure in den entsprechenden Vinylester überführen.

i) Fluorkarbonsäurevinylester

Vinylfluorazetate erhält man, wenn man Azetylen unter Rühren in Mono-, Di- oder Trifluoressigsäure bei Gegenwart geringer Mengen von rotem Quecksilberoxyd als Katalysator und Hydrochinon als Antipolymerisationsmittel während 5 Stunden bei 55 bis 60° einleitet, wobei aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffe zugegen sein können[84]). Die nicht umgesetzte Säure wird mit Natriumbikarbonat entfernt und aus dem Reaktionsprodukt der gebildete Vinylester abdestilliert.

Auf diese Weise kann z. B. aus Azetylen und Trifluoressigsäure der Vinylester dieser Säure erhalten werden.

Durch Einwirken von Azetylen auf eine Fluor enthaltende Karbonsäure, die einen mit 4 Kohlenstoffatomen gesättigten Kern mit einem Radikal COOH und mindestens 2 Fluoratomen, die direkt mit dem Kern verbunden sind, enthält, kann man nach R. A. Jacobson[85]) die entsprechenden Fluorvinylester erhalten.

Säuren der genannten Art entsprechen der Formel

$$\begin{array}{l} CF_2—CF_2 \\ | \quad\quad | \\ CH_2—CH\cdot COOH. \end{array}$$

Die Kondensation wird in flüssiger Phase, z. B. Benzol in Anwesenheit eines Quecksilbersalzes bei einer Temperatur von 50°, vollzogen.

k) Vinylester zyklischer Karbonsäuren

Nach dem bereits erwähnten Verfahren kann man nach W. Reppe[86]) auch Vinylester zyklischer, insbesondere aromatischer, oder fettaromatischer, ein- oder mehrbasischer Karbonsäuren oder Gemischen dieser herstellen.

Geeignete Karbonsäuren sind z. B. Benzoesäure, Naphthensäuren, ferner halbaromatische Säuren, wie Phenylessigsäure, Zimtsäure, Phenylglycin, mehrbasische zyklische Säuren, wie Phthalsäure, weiter zyklische Oxysäuren, wie Salizylsäure, Oxynaphthensäure, hydroaromatische Säuren, z. B. Hydrophthalsäure usw.

Zur Katalysierung kommen Zink- oder Kadmiumsalze organischer Säuren, z. B. Zinkstearat, Zinkazetat, Zink- oder Kadmiumbenzoat usw., in Frage. Die Salze können als solche der mit Azetylen zu behandelnden Säure zugesetzt oder durch Auflösen der Oxyde in der zu veresternden Säure hergestellt werden.

[80]) FP. 907514, Gevaert Photo Producten N. V.
[81]) DRP. 589970, Zusatz zu DRP. 588352, I. G. Farbenindustrie A. G.
[82]) DRP. 637257, I. G. Farbenindustrie A. G.
[83]) DRP. 589970, Zusatz zu DRP. 588352, I. G. Farbenindustrie A. G.
[84]) EP. 589197, E. I. du Pont de Nemours & Co.
[85]) FP. 918517, E. I. du Pont de Nemours & Co.
[86]) DRP. 589970, Zusatz zu DRP. 588352, I. G. Farbenindustrie A. G.

Die Veresterung erfolgt vorteilhaft unter erhöhtem Druck und bei erhöhter Temperatur, z. B. zwischen etwa 120 bis 300°, vorteilhaft aber bei Temperaturen von 180 bis 190°.

Man kann in Anwesenheit oder Abwesenheit von Lösungsmitteln, z. B. Benzin, Benzol, Toluol usw., arbeiten. Die Anwesenheit der Lösungsmittel beschleunigt nicht nur die Kondensation, sondern bedingt auch eine Erhöhung der Ausbeute.

Nach diesem Verfahren kann man z. B. den Benzoesäurevinylester in folgender Weise herstellen:

Man trägt in 300 Gewichtsteilen geschmolzene Benzoesäure 6 Gewichtsteile Kadmiumoxyd ein und erwärmt so lange, bis alles gelöst ist. Darauf gibt man 500 Gewichtsteile Toluol zu und trägt die Mischung in einen mit Rührern versehenen Autoklaven ein. Man preßt sodann 5 at Stickstoff und 10 at Azetylen ein, setzt das Rührwerk in Gang, erwärmt die Reaktionsmischung auf 180 bis 185° und preßt weiter Azetylen nach in dem Maße, wie es verbraucht wird. Nach etwa 8 Stunden ist die zur Bildung des Benzoesäurevinylesters erforderliche Menge Azetylen aufgenommen. Die Reaktionsmischung wird nach dem Erkalten filtriert und im Vakuum destilliert. Der Benzoesäurevinylester wird in nahezu quantitativer Weise erhalten.

Infolge der großen Polymerisationsfreudigkeit des Benzoesäurevinylesters kann man bei der relativ langen Kondensationsdauer die Polymerisation des gebildeten monomeren Vinylesters nur durch Zugabe ziemlich großer Mengen von Lösungs- oder Verdünnungsmitteln zurückdrängen.

Während man früher die Auffassung vertrat, daß man die Anlagerung von Azetylen an Benzoesäure nur in flüssiger Phase in Gegenwart von Katalysatoren vornehmen kann, haben H. Fischer und A. Freytag[87]) gefunden, daß man Benzoesäurevinylester in guter Ausbeute in monomerer Form erhalten kann, wenn man Benzoesäure zusammen mit Azetylen oberhalb 250° über einen Katalysator aus basischen Verbindungen oder aus Salzen organischer Säuren der Metalle der ersten oder zweiten Gruppe des periodischen Systems leitet.

Geeignete Katalysatoren sind Zink-, Kadmium- oder Quecksilberazetat bzw. Natriumbenzoat. Besonders günstig sind Mischkatalysatoren aus Kadmium- oder Zinkazetat mit geringen Mengen, z. B. 0,1 bis 5 Prozent freiem Alkali. Diese Katalysatoren können auch auf Trägern, wie Aktivkohle oder Bimsstein, niedergeschlagen verwendet werden.

Die Katalysatoren zeichnen sich durch eine lange Lebensdauer aus.

In einem Gasstrom von 3000 Liter Azetylen und 1000 Liter Stickstoff je Stunde werden die in der nachstehenden Tab. 1 angegebenen Mengen Benzoesäure in der jeweils genannten Zeit verdampft.

Der Gasstrom wird bei 280° über 10 Liter eines Katalysators geleitet, der durch Tränken mit einer 15prozentigen wäßrigen Lösung von Kadmiumazetat und anschließendes Trocknen hergestellt ist. Die erhaltenen Ausbeuten sind aus der Tab. 1 zu entnehmen.

Der gebildete Vinylester wird durch Kondensation abgeschieden und das nicht umgesetzte Azetylen im Kreislauf zurückgeführt. Der erhaltene Benzoesäurevinylester ist wasserhell und frei von Polymerisat.

Tabelle 1
Ausbeute an Benzoevinylester

Kontaktdauer in Stunden	Durchsatz an Benzoesäure in g	Ausbeute an Vinylester in g
6	3640	3380
3	1250	1170
7	2480	2260
6	3800	3310

Nach D. T. Mowry und G. E. Ham[88]) kann man Azetylen auch mit Halogenbenzoesäuren in Gegenwart von Zink- oder Kadmiumsalzen kondensieren, wobei Halogenbenzoesäurevinylester der Formel

$$CH_2 = CH \cdot O\,CO \cdot C_6H_4 \cdot X$$

entstehen. In dieser Formel bedeutet X Halogen.

In ähnlicher Weise können nach dem gleichen Forscher[89]) alkoxysubstituierte Benzoesäuren mit Azetylen kondensiert werden, wobei Alkoxybenzoesäurevinylester der gleichen Formel entstehen. In diesem Falle bedeutet aber X einen Alkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im Molekül.

B. Aus Azetaldehyd

Nach G. A. Perkins[90]) kann man Vinylester auch erhalten, wenn man ein Karbonsäureanhydrid mit Azetaldehyd zur Reaktion bringt. Bei dieser Umsetzung, die gemäß der allgemeinen Formel

$$\begin{matrix} R \cdot CO \\ R \cdot CO \end{matrix}\!\!>\!O + 2\,CH_3CHO \rightarrow 2\,CH_2 = CH \cdot O \cdot CO \cdot R + H_2O$$

(R = z. B. Akyl)

verläuft, verhält sich der Azetaldehyd wie Vinylalkohol, dessen desmotrope Form der Azetaldehyd ja darstellt.

Diese Reaktion setzt bei höherer Temperatur, gegebenenfalls in Anwesenheit einer nicht flüchtigen Säure, wie Schwefelsäure, Phosphorsäure, Toluolsulfonsäuren, als Katalysator ein.

1224 g (12 Mol) Essigsäureanhydrid werden nach diesem Verfahren mit 352 g (8 Mol) Paraldehyd sowie 12 g Schwefelsäure zum Sieden erhitzt. Die entstehenden flüchtigen Produkte werden durch eine Fraktionierkolonne, deren Oberteil auf einer Temperatur von etwa 60 bis 80° gehalten wird, geleitet. Das erhaltene Destillat wird mehrmals fraktioniert und ergibt 132 g Vinylazetat.

Um bei der Fraktionierung eine Polymerisation des Vinylazetats zu vermeiden, arbeitet man in Gegenwart von Kupferazetat und gegebenenfalls von Natriumazetat, falls anorganische Säure-Katalysatoren verwendet wurden.

Gegenüber der direkten Herstellung von Vinylestern durch Kondensation von Azetylen mit Karbonsäuren besitzt dieses Verfahren den Nachteil, daß hier zu der Umsetzung noch die Herstellung von Azetaldehyd hinzukommt.

[87]) DRP. 740678, I. G. Farbenindustrie A. G.

[88]) AP. 2465316, Monsanto Chemical Co.

[89]) AP. 2465317, Monsanto Chemical Co.

[90]) Schwed. P. 81294, EP. 418943, Carbide and Carbon Chemicals Corp.; Norw. P. 54728, Electric Furnace Products Ltd.

C. Aus Dikarbonsäuren

In technisch sehr vorteilhafter Weise kann man Vinylester von Monokarbonsäuren mit mehr als 3 Kohlenstoffatomen erhalten, wenn man den Dampf einer aliphatischen, aromatischen oder hydroaromatischen Dikarbonsäure mit mindestens 4 Kohlenstoffatomen im Molekül mit Azetylen über basische Verbindungen von Metallen der ersten oder zweiten Gruppe des periodischen Systems oder über Salze dieser Metalle mit organischen Säuren leitet.

Von Dikarbonsäuren sind z. B. geeignet Maleinsäure, Adipinsäure, Phthalsäure, Hydrophthalsäure usw.

Im Falle der Verwendung einer aliphatischen Dikarbonsäure verläuft diese Reaktion z. B. gemäß folgender Gleichung

$$HOOC \cdot (CH_2)_x \cdot COOH + CH\,CH =$$
$$= CH_3 \cdot (CH_2)_{x-1} \cdot COO \cdot CH = CH_2 + CO_2 .$$

An Stelle der Dikarbonsäuren kann man auch deren Anhydride verwenden, doch ist in diesem Falle die Anwesenheit von Wasserdampf erforderlich.

Geeignete Katalysatoren sind Natriumhydroxyd, Zinkoxyd, Kadmiumoxyd, Zinkhydroxyd, Natriumzinkat, Kalium- oder Zinkbenzoat oder Gemische dieser. Diese Kontakte können auch auf Trägerstoffen, besonders auf Aktivkohle oder Kieselsäuregel, niedergeschlagen werden.

Zur Herstellung von Vinylbenzoat leitet man z. B. stündlich ein Gasgemisch, bestehend aus 2000 Liter Azetylen und 1000 Liter Stickstoff nach dem Beladen mit 310 g Phthalsäureanhydrid und 90 g Wasser je Stunde bei 200 über 10 Liter Zinkoxyd-Kontakt. Nach Ablauf von $6^1/_2$ Stunden erhält man etwa 1220 g Vinylbenzoat und 2000 g Phthalsäureanhydrid.

Das zurückbleibende Gemisch von Azetylen und Stickstoff wird nach Zusatz von frischem Azetylen im Kreislauf der Reaktion wieder zugeführt.

An Stelle von Zinkoxyd kann man als Kontakt eine Aktivkohle verwenden, die mit 5 Prozent Zinkazetat imprägniert und kalziniert wurde.

In gleicher Weise kann man z. B. aus Adipinsäure den Vinylester der Valeriansäure erhalten[91]).

D. Aus Äthylidendiestern

H. F. Oxley, E. B. Thomas und G. B. Mills[92]) haben gefunden, daß man Vinylester auch erhalten kann, wenn man Äthylidendiester von Fettsäuren, die nicht mehr als fünf Kohlenstoffatome im Molekül enthalten, mit wenigstens einem Äquivalent des Anhydrids der betreffenden Fettsäure in Gegenwart von Benzolsulfonsäure erhitzt.

Der gebildete Vinylester wird durch Destillation aus dem Reaktionsgemisch gewonnen.

Aus Äthylidendiazetat wird nach diesem Verfahren Vinylazetat in einer Ausbeute von 73% erhalten.

E. Aus Diestern von Alkylenglykolen

Vinylester können nach H. C. Chitwood[93]) ferner erhalten werden durch Pyrolyse von Diestern aus Alkylenglykolen, die mindestens eine primäre Hydroxylgruppe enthalten, mit Karbonsäuren, die mindestens zwei Kohlenstoffatome aufweisen.

F. Durch Umesterung

Eine weitere Möglichkeit zu Vinylester bestimmter Karbonsäuren zu gelangen, besteht darin, daß man einen Vinylester mit einer Karbonsäure, deren Ester hergestellt werden soll, zweckmäßig in Anwesenheit von Katalysatoren, umsetzt. Hierbei wird der Säurerest des Vinylesters gegen den der Karbonsäure ausgetauscht.

Dieses Herstellungsverfahren erfordert neben der eigentlichen Kondensation noch die zusätzliche Umesterung. Man wendet diese Arbeitsweise zweckmäßig nur dort an, wo die direkte Anlagerung von Azetylen an Karbonsäuren zu unbefriedigenden Ausbeuten an Vinylester führt.

Dies gilt z. B. für die Herstellung von Vinylformiat. Bei der direkten Herstellung durch Anlagerung von Azetylen an Ameisensäure durch Einleiten von Azetylen in mit Quecksilbersalzen von Mineralsäuren versetzte Ameisensäure findet eine rasche Reduktion der wirksamen Quecksilberverbindung, eine starke Zersetzung und Verharzung der Ameisensäure statt.

In wesentlich besserer Ausbeute kann man nach W. O. Herrmann, E. Baum und W. Haehnel[94]) Vinylformiat erhalten, wenn man Ameisensäure mit Vinylestern, wie Vinylazetat, Vinylbutyrat oder Vinylester höherer Fettsäuren, in Gegenwart von Katalysatoren, insbesondere von Quecksilbersalzen, und gegebenenfalls in Anwesenheit von Reduktionsmitteln, wie Hydrochinon, umestert.

Wendet man Quecksilbersalze an, so ist es vorteilhaft, sie nicht in fertigem Zustande anzuwenden, sondern sie erst im Schoße der Flüssigkeit zu erzeugen, beispielsweise durch Aufschlämmung des Quecksilberoxyds in dem umzuesternden Vinylester und Erzeugung des Salzes durch allmähliches Zufließenlassen der Mineralsäure unter Rühren. Es empfiehlt sich allgemein, die zur Erzeugung des Katalysators dienende Mineralsäure in einem gewissen Überschuß anzuwenden. Beispielsweise hält man den Überschuß zwischen 25 und 100% der zur Salzbildung erforderlichen Säuremenge.

Zur Herstellung von Vinylformiat werden nach diesem Verfahren z. B. 129 g Vinylazetat mit 69 g Ameisensäure gemischt und 1 g Quecksilberoxyd zugegeben. Dann werden 10 ccm 84proz. Phosphorsäure zugefügt. Man erhitzt das Gemisch in einem Kolben mit aufgesetzter Fraktionierkolonne. Es destilliert etwa 80proz. Vinylformiat ab. Je nach dem Grade der Fraktionierung beträgt die auf angewandtes Vinylazetat bezogene Ausbeute an Vinylformiat 70% und mehr.

Geht man von Vinylbutyrat aus, so verwendet man 342 g dieses Vinylesters und 138 g Ameisensäure. Diesem Gemisch werden 2 g Quecksilberazetat und dann 0,2 g Schwefelsäure zugegeben. Bei Verarbeitung in vorbeschriebener Weise wird ein hochprozentiges Vinylformiat in guter Ausbeute erhalten.

Geht man bei der Umesterung von Vinylestern mit noch höhermolekularen Säuren aus, beispielsweise dem Laurat, Palmitat oder Stearat des Vinyl-

[91]) FP. 879715, Belg. P. 444559, Ital. P. 383429, I. G. Farbenindustrie A. G.

[92]) AP. 2425389, British Celanese Ltd.

[93]) AP. 2251983, Carbide and Carbon Chemicals Corp.

[94]) DRP. 654282, Chem. Forschungsges. m. b. H.; FP. 777556, EP. 425673, Cons. f. elektrochem. Ind. G. m. b. H.

alkohols, so wird das Abdestillieren des gebildeten Vinylformiats mehr und mehr erleichtert.

W. O. Herrmann und W. Haehnel[95]) haben später gefunden, daß man dieses Umesterungsverfahren auch zur Herstellung von anderen Vinylestern anwenden kann. Hierbei geht man zweckmäßig von dem am leichtesten herstellbaren Vinylester, dem Vinylazetat, aus.

Man erhitzt Gemische aus Vinylazetat und Karbonsäuren mit mehr als einem Kohlenstoffatom im Molekül in Gegenwart von Katalysatoren, besonders von Quecksilbersalzen, bis die niedrigsiedenden Reaktionsprodukte abdestilliert und deren Siedepunkt über dem der Essigsäure liegt, worauf die durch Umesterung erhaltenen Vinylester abdestilliert werden.

Zur Herstellung von Vinylbenzoat werden z. B. 344 g Vinylazetat, 183 g Benzoesäure, 5 g Quecksilberazetat und 0,5 ccm konzentrierte Schwefelsäure einige Zeit unter Rückfluß erhitzt, bis die Temperatur des Gemisches 140° beträgt. Danach wird im Vakuum bis zum Siedepunkt der Benzoesäure abdestilliert. Das erhaltene rohe Vinylbenzoat wird durch Fraktionieren im Vakuum gereinigt.

In gleicher Weise kann aus Vinylazetat und Crotonsäure Vinylcrotonat und aus Vinylazetat und Benzoesäure Benzoesäurevinylester erhalten werden.

Beim Arbeiten nach diesem Verfahren hat es sich später als zweckmäßig herausgestellt, Temperaturen, die oberhalb des Siedepunktes der Essigsäure sowie des Vinylazetats liegen, zu vermeiden[96]).

Es genügt bereits, das Reaktionsgemisch bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst zu überlassen.

Außerdem ist es vorteilhaft, mindestens das Dreifache der theoretischen Menge von Vinylazetat einzusetzen.

Die Destillation des neuen Esters soll bei möglichst tiefer Temperatur, z. B. im Vakuum, erfolgen. Die unerwünschte Bildung von Äthylidenverbindungen und anderen höhersiedenden Nebenprodukten wird weitgehend unterdrückt.

344 g Crotonsäure, 1720 g Vinylazetat, 12 g Quecksilberoxyd und 1,7 g konzentrierte Schwefelsäure werden bis zur völligen Auflösung von Crotonsäure bei gewöhnlicher Temperatur verrührt und einige Stunden sich selbst überlassen. Die Schwefelsäure wird mit Natriumazetat neutralisiert und Vinylazetat, Essigsäure und Crotonsäurevinylester unter ansteigendem Vakuum und allmählich zunehmender Temperatur destilliert. Die Ausbeute beträgt 305,6 g Crotonsäurevinylester.

Nach dem gleichen Prinzip kann man auch Benzoesäurevinylester herstellen.

Nach diesem Prinzip stellt neuerdings R. B. Seymour[97]) Vinylester halogenierter β-Formylakrylsäuren der allgemeinen Formel

$$OH \cdot C{-}CR = CR' \cdot COO \cdot CH = CH_2,$$

in der R und R' Wasserstoff, Chlor oder Brom bedeuten, her.

β-Formylacrylsäuren, die mit Vinylestern niedriger gesättigter aliphatischer Karbonsäuren umgesetzt werden können, sind z. B. Mucochlorsäure, Mucobromsäure, α-Chlor-β-brom-β-formylacrylsäure usw.

Man kocht z. B. 252 g Mucochlorsäure, 344 g Vinylazetat 5 g Quecksilberazetat, 0,5 ccm Schwefelsäure und 1 g Hydrochinon 36 Stunden auf dem Wasserbad. Das Destillat wird mit verdünnter Salzsäure gewaschen, filtriert und destilliert. Man erhält 102 g reines Vinylmucochlorat.

Dieses Umesterungsverfahren verwenden D. T. Mowry und G. E. Ham[98]) zur Herstellung von Vinylhalogenbenzonaten der auf S. 49 angeführten Zusammensetzung.

Vinylazetat wird mit halogensubstituierten Benzoesäuren in Gegenwart von Quecksilbersalzen und zweckmäßig von Schwefelsäure und Polymerisationsinhibitoren, wie Hydrochinon, Pyrogallol, Kupfersalze usw., umgesetzt.

Man erhitzt z. B. ein Gemisch aus 236 g Chlorbenzoesäure, 258 g Vinylazetat, 5 g Quecksilberazetat, 0,5 ccm konzentrierte Schwefelsäure und 7 g Hydrochinon 36 Stunden auf dem Wasserbad, destilliert überschüssiges Vinylazetat und Äthylidenazetat im Vakuum ab, verdampft den Rückstand im Vakuum Kp_{30} bei 122 bis 124°. Nach dem Ankühlen dieser Fraktion erhält man den p-Chlorbenzoesäurevinylester.

Aus o-Chlorbenzoesäure und Vinylazetat wird in gleicher Weise der o-Chlorbenzoesäurevinylester erhalten.

Nach Angaben der gleichen Forscher[99]) können nach dem vorbeschriebenen Verfahren auch Alkoxybenzoesäurevinylester der auf S. 49 erwähnten Zusammensetzung erhalten werden.

Man kann z. B. ein Gemisch aus 594 g Anissäure, 684 g Vinylazetat, 3 g Hydrochinon, 14 g Quecksilberazetat und 2 ccm konzentrierte Schwefelsäure 36 Stunden auf dem Wasserbad am Rückflußkühler erhitzen, danach überschüssiges Vinylazetat und unerwünschte Nebenprodukte durch Vakuumdestillation entfernen. Man erhält bei Kp bei 140 p den p-Methoxybenzoesäurevinylester.

G. Durch Umsetzung

Nach A. Pechukas[100]) kann man Vinylester von Polykarbonsäuren erhalten, wenn man ein Metallsalz einer Polykarbonsäure mit einem Halogenameisensäurevinylester in Gegenwart eines Lösungsmittels, wie Benzol, Toluol, Xylol, Azeton, Chloroform oder Äther, erhitzt.

Besonders geeignet sind für diese Umsetzung Salze von Dikarbonsäuren mit höchstens 10 Kohlenstoffatomen in der aliphatischen Kette sowie aromatische Dikarbonsäuren, wie Phthalsäure.

Ein Gemisch aus 27,4 g Dinatriumsalz der Bernsteinsäure, 47 g Chlorameisensäurevinylester und 50 ccm absoluter Äther werden auf dem Wasserbade bei ca. 50° unter Rückfluß zur Reaktion gebracht, nach Beginn der Kohlendioxyd-Entwicklung 24 Stunden bei Raumtemperatur stehengelassen und anschließend 6 Stunden bei 40 bis 55° unter Rückfluß zu Ende umgesetzt.

Der entstandene Bernsteinsäurevinylester wird durch Destillation gewonnen.

---

[95]) FP. 868900, Schwz. P. 219926, Schwed. P. 102319, Dr. A. Wacker Ges. f. elektrochem. Ind G. m. b. H.

[96]) FP. 53212, Zusatz zu FP. 868900, Dr. A. Wacker Ges. f. elektrochem. Ind. G. m. b. H.

[97]) AP. 2404929, Monsanto Chemical Co.

[98]) AP. 2465316, Monsanto Chemical Co.

[99]) AP. 2465317, Monsanto Chemical Co.

[100]) AP. 2472434, Pittsburgh Plate Glass Co.

Tagungsberichte

Bericht über das erweiterte makromolekulare Kolloquium am 1. und 2. Juni 1951 im Forschungsinstitut für makromolekulare Chemie Freiburg/Br.

Von F. H. Müller (Marburg/L.)

(Eingegangen am 12. Juni 1951)

Das diesjährige erweiterte Freiburger Kolloquium war zugleich eine zweite nachträgliche Feier zum 70. Geburtstag Staudingers, des Begründers der makromolekularen Chemie.

Nach einleitenden Worten von H. Staudinger teilte R. Signer-Bern neue Exerimente und Überlegungen über die Sedimentations-Geschwindigkeit konzentrierterer Lösungen von Kettenmolekülen mit. Bekanntlich fällt die Sedimentationskonstante bei hohem Molekulargewicht (10^6) sehr steil mit wachsender Konzentration auf Werte ab, die man auch für $M \sim 10^3$ findet. Aus Betrachtungen über Darcy-Konstanten aus Gelfiltrationen und Kombination mit spezifischen Viskositäten lassen sich Formeln ableiten, die immer auf größenordnungsmäßig richtige Dimensionen der Fadenmolekülquerschnitte führen, außerdem aber das Absinken der Sedimentationskurven verstehen lassen und gleichzeitig den Knäuelungsgrad abschätzen lassen.

G. V. Schulz-Mainz sprach über die freie Energie von Polykondensationsreaktionen, insbesondere hinsichtlich biologischer Probleme. Die Natur vermag Substanzen von hohem und einheitlichem Molekulargewicht aufzubauen. Es ist hierzu erhebliche Verringerung der Entropie notwendig. Schätzt man die Gleichgewichtskonstanten aus den Reaktionswärmen ab, so sind die beobachtbaren hohen Molekulargewichte nur schwer zu erklären. Es wird darüber diskutiert, auf welchem Wege die Natur trotz dieser Tatsache ihre Produkte aufbauen kann.

H. Hopff-Ludwigshafen gab einen Überblick über die neueren Entwicklungen auf dem Gebiete der asymmetrisch substituierten Äthylenderivate. Völlige Vermeidung von Eisen und Sauerstoff bei der Emulsionspolymerisation, sowie Verwendung sauberer Ausgangssubstanzen erst führte zur Erzielung genügend hoher Polymerisationsgrade, z. B. beim Vinylidenchlorid. Diese disubstituierten Derivate besitzen Erweichungspunkte über 100 Grad und zeigen dann ähnlich gute Eigenschaften wie die Superpolyamide (technische Bedeutung als Diorid und Saran). Statt der Chloratome kann man beliebige andere Gruppen (CN, COOR, auch in Zusammensetzung) einführen und erhält eine noch unerschlossene Mannigfaltigkeit neuer Kunststoffe, stets mit einem erhöhten Erweichungspunkte. Von besonderem Interesse ist die Mischpolymerisation zwischen Vinylchlorid und Vinylidenchlorid, die mit der Zusammensetzung Erweichungspunkte von 90° über ein Minimum mit 23° zu 210° zeigt.

W. Kern-Mainz gewinnt aus der Verfolgung der Radikalkettenpolymerisation mittels durch zwei Brom gekennzeichneter Peroxyde genauere Aussagen über den Mechanismus. Der Start kann an beiden Radikalspaltprodukten beginnen. Die Feststellung von zwei Bromatomen pro polymerem Molekül läßt auf unverzweigtes Wachstum schließen.

Eine zusammenfassende Darstellung der Erkenntnisse über Emulsionspolymerisation gab H. Fikentscher-Ludwigshafen. Entgegen den ursprünglichen Annahmen polymerisiert zunächst das in Wasser gelöste Monomere, so daß eigentlich „Emulsionspolymerisation" eine nicht recht zutreffende Bezeichnung darstellt. Die polymeren Tröpfchen wachsen dann durch Quellung mit Monomeren weiter. Diese Feststellungen stimmen völlig mit denen von R. Wintgen [Kolloid-Z. **122**, 103 (1951)] überein. Es wurden noch viele Einzelheiten über Temperaturabhängigkeit und Mechanismus der Polymerisation mitgeteilt.

Amylosen, die bekanntlich unverzweigt, ähnlich den Zellulosen, aber mit α-glukosidischen Bindungen aufgebaut sind, zeigten bisher sehr schwankende Molekulargewichte. Frau Husemann-Freiburg konnte nachweisen, daß diese Substanzen extrem empfindlich gegen jede Behandlung sind. Mit größter Vorsicht vorgenommene Azetylierungen ergaben Polymerisationsgrade von mindestens 6000, ohne daß man sicher ist, damit nun wirklich schon das ungeänderte natürliche Mol.-Gewicht erfaßt zu haben. Doch sind damit die bisherigen Diskrepanzen der Werte in der Lit. geklärt.

E. Jenckel-Aachen verfolgt die spezifische Viskosität bis zu ziemlich hohen Konzentrationen für Polystyrol in guten und schlechten Lösungsmitteln (Beispiel für ein sehr schlechtes Lösungsmittel Bernstein-dimethylester) zugleich als Funktion von der Temperatur. Aus dem unterschiedlichen Verhalten von guten und schlechten Lösern ließ sich mit einfachen mathematischen Betrachtungen ein Zusammenhang zu den Wechselwirkungsenergien zwischen Lösungsmittel und Gelöstem, dem Lösungsmittel unter sich und dem Polystyrol unter sich herstellen. Insbesondere konnte die Wechselwirkung zwischen Lösungsmittel und gelöstem monomeren Rest abgeschätzt werden, die eng mit der Löslichkeit zusammenhängt. Eine Ergänzung durch Berücksichtigung der Kettenbindung der monomeren Reste des Polystyrols kann die aufgedeckten Gesetzmäßigkeiten vermutlich voll zu deuten gestatten.

J. Hengstenberg-Ludwigshafen vergleicht Molekulargewichtsbestimmungen an Polyvinylpyrrolidon nach verschiedensten Methoden: Ultrazentrifuge, Diffusion, Osmometer, Lichtstreuung. Insbesondere bei hohem Molekulargewicht ergibt sich eine deutliche lose Knäuelung, die jedoch etwa dreimal lockerer ist als die nach W. Kuhn berechnete.

Bei Untersuchungen über den Wasserstoffsuperoxyd-Abbau von Polysacchariden konnte O. Westphal-Säckingen zeigen, daß bei vorsichtigem Abbau die serologisch aktiven Gruppen weitgehend erhalten werden können. Gemessen wurde der Verbrauch an H_2O_2 und die auftretende Säure bzw. das freiwerdende CO_2. Während beim Zellu-

lose-Glykoläther fünf Sauerstoffe pro Spaltung verbraucht werden und 2 CO_2 freiwerden, sind die entsprechenden Zahlen für Xylan 6 und 1.

H. Haas-Mannheim findet, daß, auch wenn ursprünglich zwei Häufigkeitsmaxima im Zellstoff vorhanden sind, nach dem Viskoseprozeß nur noch ein — evtl. breiteres — festzustellen ist und Reste von Holzpolyosen verschwunden sind.

Das Referat von C. Sadron-Straßburg, wegen Verhinderung des Autors vertretungsweise durch Herrn Benoit gelesen, behandelte die Polydispersität makromolekularer Lösungen als Übersicht über die Straßburger Arbeiten (Benoit, Donnet, Scheibling und Vallet). Obwohl auf Grund rheologischer oder optischer Eigenschaften über Größe, Form etc. von Makromolekülen nur bei monodispersen Stoffen Aussagen möglich sein sollten, ergibt die Kombination der Methoden immerhin die Festlegung von Grenzwerten. So gewinnt man einen Grenzwert für α im Gesetz $\eta = KM^{\alpha}$ durch Kombination von Zahlenmittel, Gewichtsmittel etc., der durch Doppelbrechung und Elektronenmikroskopie gesichert werden kann. Aussagen über die Polydispersität folgen aus Abweichungen vom Fickschen Gesetz, den Abweichungen beim Abklingen der Doppelbrechung beim Abschalten eines elektrischen Feldes (Ovalbumin, Polystyrol, Nukleinsäuren, Tabakmosaikvirus).

Über die Größenverteilung des Tabakmosaikvirus sprach auch G. Schramm-Tübingen, der insbesondere nachwies, daß die Diskrepanz der Teilchengrößen-Werte aus Sedimentationsmessungen und der Ausmessung elektronenmikroskopischer Bilder sich auch bei sorgfältigster Präparation der elektronenmikroskopischen Präparate kaum vermeiden läßt. Hier wie in anderen Fällen kann die kaum vermeidbare Veränderung vieler Stoffe bei der Herstellung der Objekte für Elektronenmikroskopaufnahmen zu groben Fehlschlüssen führen.

F. A. Henglein-Karlsruhe zeigte, daß auch Wasserglas mit Wasser, Zucker und Weinsäure Gele ergeben kann. Nach einer von ihm aufgestellten allgemeineren Theorie sollte Gelierung bei Zutreffen dreier Bedingungen stattfinden: 1. Vorhandensein von Makromolekülen, 2. Vorhandensein von OH-Gruppen, 3. Vorhandensein eines Bindemittels, für das an Stelle von Zucker Glyzerin genommen werden kann. H. Deuel-Zürich hält dagegen die Gelatinierung für einen sehr bauspezifischen Prozeß. Geringe Änderungen der Gestalt eines Polysaccharids genügten, es nicht mehr gelieren zu lassen. Andererseits erhält man auch bei 100 proz. Veresterungen noch Gelees, so daß er auch die Notwendigkeit von OH-Gruppen bezweifelt. Polyakrylsäureamid geliert wiederum sogar ohne Bindemittel.

E. Trommsdorff-Darmstadt verfolgte die Polymerisation bei Methakrylsäuren bei den niedrigsten Polymerisationsstufen. Interessante Gesetzmäßigkeiten sind zu erkennen. So beginnt z. B. merkbares Auftreten des Trimären und Quaternären erst nach Bildung merklicher Mengen von Dimeren etc.

H. Batzer-Freiburg analysierte die Gerbung und kommt zu dem Schluß — auch durch Parallelversuche bei Igamiden —, daß die Gerbung offenbar keine Vulkanisation, sondern mehr eine irreversible Absorption großer Gerbstoffmoleküle (Tannin, Quebracho) ist.

Das Kolloquium brachte mit seinen vielseitigen Themen und Diskussionen mannigfaltigste Anregung auf dem Gebiete der makromolekularen Chemie.

Bericht über die Tagung der Deutschen Glastechnischen Gesellschaft in Frankfurt/Main am 22. und 23. Mai 1951

Von G. Högel (Frankfurt/Main)

(Eingegangen am 16. Juni 1951)

Die Deutsche Glastechnische Gesellschaft hielt zum ersten Male seit ihrem Bestehen ihre Tagung in Frankfurt/Main ab, in der Stadt, in der sie am 22. Juli 1922 gegründet wurde und noch heute ihre Geschäftsstelle hat. Die Tagung war die 25. Veranstaltung dieser Art, sie führte nicht nur Glasfachleute aus Deutschland und dem Ausland, sondern auch Vertreter anderer Fachgebiete technischer, wissenschaftlicher und künstlerischer Richtungen zusammen, um Erfahrungen und Fortschritte in Vorträgen und persönlichem Gespräch auszutauschen.

Das Programm nahm einen feierlichen Auftakt in der Frankfurter Paulskirche. Nach Begrüßungen und Ehrungen durch den Präsidenten der Gesellschaft, Herrn Niels von Bülow, sprach der geschäftsführende Vorsitzende, Senator Dr.-Ing., Dr. rer. nat. e. h. Maurach über das Thema: „Glas als Wort und Begriff". Er nahm Stellung zur Definition des Begriffes „Glas", der nicht nur im Wandel der Zeiten mit neugewonnener naturwissenschaftlicher Erkenntnis variiert, sondern auch bei seiner Verwendung außerhalb der Wissenschaft, nämlich in Technik und Wirtschaft, verschiedenartige Bedeutung besitzt. Der Vortragende bezeichnete den Ausdruck „Glas" als einen „fließenden Begriff", für den eine internationale Festlegung erwünscht wäre.

Um den Besuchern der Tagung vor allem auch Gelegenheit zur gegenseitigen persönlichen Fühlungnahme zu geben, fanden am 23. Mai nur 9 Fachvorträge statt, die allerdings sehr reges Interesse erregten.

Als erster gab St. Lindroth-Göteborg eine Übersicht über Farben und Normung von Signalgläsern. Die Normung wird mit Hilfe trichromatischer Koordinaten durchgeführt. Die hierzu in den einzelnen Ländern geltenden Vorschriften sind oft recht verschieden und wurden vom Redner verglichen und diskutiert.

Sehr interessante Ausführungen brachte H. Jebsen-Marwedel-Gelsenkirchen, über das Thema: „Die Glasschmelze — mikroskopisch gesehen". Er zeigte eine große Zahl photographischer

Aufnahmen seiner mikroskopischen Untersuchungen, die mit außerordentlichem Geschick hergestellt waren und besonders Abweichungen vom normalen Schmelzvorgang und die Art und Entstehung von Störungen zeigten. Er gewährte dadurch einen Einblick in Vorgänge, die jedem Fachmann in der Praxis oft begegnet sind, ohne daß ein anschauliches Bild für sie bestand.

H. König-Göttingen, berichtete über Glasuntersuchungen mit Hilfe des Elektronenmikroskops. Nach einer anschaulichen Einführung in die Bedeutung der Elektronenmikroskopie besprach er die beiden Untersuchungsmethoden, die bei Gläsern zur Anwendung kommen: Entweder wird das Glas zu dünnen Häuten ausgeblasen oder es werden Abzüge von Ätz- oder Bruchflächen hergestellt, indem Pt oder Pt-Oxyd aufgedampft und mit darüber gelegtem Kollodium abgezogen wird. Der Redner brachte mehrere Beispiele von Anwendungen und Resultate über Strukturuntersuchungen und Fragen reflexmindernder Schichten.

Die Aussagen, welche die Feinstrukturuntersuchungen an Bruchflächen über die Glasbeschaffenheit gestatten, wurden von A. Smekal-Graz diskutiert. Er zeigte, daß sowohl die Glaszusammensetzung als auch die Art des Schmelzens und Kühlens sich in verschiedenen inneren Spannungsverhältnissen und chemischen Inhomogenitäten auswirken und damit die Struktur der Bruchflächen beeinflussen. Außerdem wirkt sich die Oberflächenbearbeitung auf das Bruchverhalten der Gläser aus.

H. Alt-Berlin berichtete über getriebetechnische Fragen bei Glasmaschinen. Er gab einen ausführlichen Überblick über die wichtigsten Getriebearten in der Glasindustrie. Im Vordergrund stand das Getriebe mit programmäßig vorgegebener Schaltgeschwindigkeit. Der Redner ging vom klassischen Malteserkreuz mit 4 bzw. mehr Schaltstellungen aus und zeigte, wie es durch spezielle Formgebung am Kreuz und am Mitführzapfen zu erreichen ist, daß verschiedene Schaltgeschwindigkeiten für die einzelnen Schaltstufen vorgegeben werden können. Weiter besprach er die Kurven- und Gelenkgetriebe, bei denen praktisch beliebige Programmvorgaben möglich sind.

W. Giegerich-Heilbronn sprach über die Aufbereitung des Gemenges vor dem Schmelzen, ein Problem, das in der Glasindustrie seit langem erörtert wird. Das einfachste Verfahren ist die mechanische Behandlung des Gemenges. Daneben wurde in neuerer Zeit die thermische Behandlung auf ihre Wirtschaftlichkeit hin untersucht. Ihre Bedeutung und ihre Vorteile gegenüber der rein mechanischen Aufbereitung sind in langen Betriebsüberwachungen bestätigt worden. Jedoch ließ der Vortragende auch nicht die Nachteile des Gemengesinterns unerwähnt.

Einen Bericht über neuere Ergebnisse bei keramischen feuerfesten Materialien brachte H. Wickert-Ostheim (Rhön). Die natürlichen Bestrebungen gehen dahin, immer haltbarere und höher erhitzbare Steine zu finden. Die Wege zu solchen Materialien sind auf Grund physikalisch-chemischer Untersuchungen vorgezeichnet. Der Redner berichtete in kurzen Worten über die Einflüsse der einzelnen Beimengungen, der Höhe der Brenntemperatur und der Reinheit der Rohmaterialien. Da jedoch die Kosten hochwertiger Steine noch sehr groß sind, schlug H. Wickert vor, solche nur an den höchstbeanspruchten Stellen der Öfen zu verwenden. Es ließe sich auf diese Weise ein Kompromiß schließen zwischen Haltbarkeit und Kostenaufwand.

Als letzter sprach A. Naumann-Karlsruhe über das Thema: „Methoden der selbsttätigen Abgasanalyse". Da die Untersuchung der Abgase von außerordentlicher Bedeutung für die Kontrolle der Ofenleistung ist, berichtete der Vortragende über die zu diesem Zweck entwickelten Meßgeräte. Er erwähnte die chemischen und elektrischen CO_2-Messer und die auf dem Prinzip der Wärmeleitung beruhenden Apparate. Interessant waren vor allem die Abbildungen und Erläuterungen zu den neuen Apparaten der magnetischen Sauerstoffanalyse, die im oxydierenden Ofenbetrieb zur Anwendung kommen.

Zu erwähnen ist noch, daß aus Anlaß der Glastechnischen Tagung im Museum für Kunsthandwerk in Frankfurt eine Ausstellung eröffnet wurde, in der Sammlungen alter Gläser gezeigt werden. Das reichhaltige Material wurde von Graf zu Solms-Laubach zusammengestellt und ist Frankfurter Museen entnommen.

Bücherbesprechungen

Grundriß der Kolloidkunde. Von E. Manegold-Höxter/W. XI, 84 S. mit 45 Abb. (Dresden-Leipzig 1949, Verlag von Theodor Steinkopff). Preis brosch. DM 5,50.

Das übersichtlich gedruckte und reich mit Abbildungen ausgestattete Bändchen soll die Aufgabe erfüllen, mit dem gesamten Erscheinungsgebiet der Kolloidwissenschaft vertraut zu machen, und zwar in einer ausgeprägt systematischen Darstellungsweise, die die Wesenszüge der verschiedenen Stoffstrukturen und -Verbände möglichst deutlich voneinander abhebt. Daneben will das Buch durch Herausstellung des wissenschaftlichen und technischen Ranges der Kolloidkunde deren Bedeutung auch einem weiteren Kreise vor Augen stellen, um damit zu einer wieder stärkeren Förderung des kolloidkundlichen Unterrichtes an den Hochschulen anzuregen. Der Leser ist dabei gezwungen, eine erstaunliche Fülle dargebotenen Materials in hoher Konzentration aufzunehmen. Der kolloidchemisch geschulte wird sich dieser Überschau mit Genuß hingeben, auch wenn er die ausgesprochene Lust des Verfassers am Systematisieren nicht teilt, zumal dabei tatsächlich die ganze „Welt der vernachlässigten Dimensionen" vor das geistige Auge gezaubert wird. Wer der Kolloidchemie ferner steht, wird durch die zahlreichen Abbildungen und schematischen Zeichnungen wertvolle Hilfe für das Verständnis erfahren und einen starken Eindruck von der Vielseitigkeit der Kolloidkunde und ihrer Bedeutung für so viele technisch wichtige Vorgänge erhalten, wenn ihm dieser Gewinn an Einsicht auch nicht ganz ohne Mühe zufallen dürfte. Wertvoll ist eine über die 5 letzten Seiten sich erstreckende Bibliographie der Kolloidkunde, die nach jeder Richtung Möglichkeiten zu tieferem Eindringen nachweist.

L. Hock (Marburg/L.)

Advanced organic chemistry. (Fortschritte der organischen Chemie). Von R. C. Fuson-University of Illinois. X, 669 Seiten. (New York 1950. John Wiley u. Sons. Inc.). Preis: geb. $ 8.00.

Das Buch wendet sich in erster Linie an fortgeschrittene Studenten der Chemie, die sich in präparativ-organischer Chemie vervollständigen wollen. In 25 Kapiteln werden die wichtigsten Reaktionen an einfachen Beispielen sehr klar unter Mitverwendung moderner Anschauungen erörtert. Besondere Rücksicht ist auf den englisch sprechenden Studenten genommmen, dem die englische Literatur zur Verfügung steht. Die Zitate sind mit wenigen Ausnahmen dieser englisch geschriebenen Literatur entnommen. Das Buch beschränkt sich bewußt auf chemisch präparative Vorgänge; nahezu alles, was Beziehungen zur physiologischen Chemie hat, ist offenbar bewußt weggelassen (optische Aktivität, Purine, Pyrimidine, Sterine, Kohlenhydrate, um nur einige Beispiele zu nennen). Dagegen sind die rein chemischen präparativen Methoden recht vollständig, wenn auch nur kurz behandelt, einschließlich derer, die den Amerikanern erst nach Kriegsschluß durch die Fiat-Berichte zugängig geworden sind. Das Buch ist auch für deutsche Leser zu empfehlen, die sich über die präparativen Methoden der organischen Chemie unterrichten wollen.

B. Helferich (Bonn)

Surface tension and the spreading of liquids. (Oberflächenspannung und Flüssigkeitsausbreitung). Von R. S. Burdon-Adelaide. (Cambridge Monographs on Physics). 2. Aufl. XIV, 92 S. mit 22 Abbildungen und 3 Bildtafeln. (Cambridge 1949, The University Press). Preis geb. sh 12/6.

Im Vorwort gibt der Verfasser seine Absicht an, vorwiegend solche Dinge zu behandeln, die in den üblichen Lehrbüchern zu kurz kommen oder noch umstritten und in der Entwicklung sind. Aus der letzteren Kategorie werden insbesondere die weit auseinanderfallenden Werte einer sorgfältigen Analyse unterworfen, die man nach den verschiedenen Methoden für die Oberflächenspannung des Quecksilbers erhalten hat. Als wahrscheinlichster Wert bei 20° C wird 485 dyn/cm mit einer Unsicherheit von etwa 1 v. H. angegeben.

Den Hauptinhalt des Büchleins bildet die Behandlung der Ausbreitungserscheinungen. Zunächst wird die Ausbreitung von Wasser und wässerigen Lösungen auf Quecksilber und ihre Beeinflußbarkeit durch angelegte Potentialdifferenzen beschrieben. Dann folgen die Ausbreitungserscheinungen von Oberflächenfilmen aller Art auf Wasser, wobei u. a. sehr interessante Beobachtungen über eigentümliche rhythmische Bewegungen von Anilintröpfchen auf Wasseroberflächen mitgeteilt werden. Im letzten Kapitel werden schließlich die Benetzungsverhältnisse im System flüssig-fest dargestellt, besonders im Hinblick auf die Vorgänge bei der Schmierung und der Flotation. — Beim Lesen des ausgezeichneten Büchleins wird es besonders deutlich, wie sehr ein modernes Lehrbuch der Grenzflächenchemie in deutscher Sprache fehlt.

K. Neumann (Gießen)

Pulvermetallurgie und Sinterwerkstoffe. Von R. Kieffer-Reute und W. Hotop-Dortmund. 2. verb. Aufl. (Reine und angewandte Metallkunde in Einzeldarstellungen, Bd. 9. Herausgegeben von W. Köster) IX, 412 Seiten mit 244 Abb. (Berlin, Göttingen und Heidelberg 1948, Springer-Verlag). Preis brosch. DM 36,—.

Nachdem die erste Auflage des vorliegenden Sammelwerkes schon kurze Zeit nach dem Erscheinen vergriffen war, ist nunmehr — infolge zeitbedingter Umstände um Jahre verspätet — die zweite Auflage erschienen. Gegenüber der ersten Auflage sind verhältnismäßig wenig Veränderungen vorgenommen. Am Schluß ist eine Schrifttumsergänzung bis zum Jahre 1944 angefügt. Das umfangreiche Material über metallene Sinterwerkstoffe ist in vorbildlicher Weise in den vier Teilen des Buches zusammengestellt. Der erste Teil beschreibt die Ausgangsstoffe und die Arbeitsverfahren der Pulvermetallurgie. Behandelt werden die mechanischen und physikalisch-chemischen Verfahren zur Herstellung von Metallpulvern, ihre physikalisch-chemischen Eigenschaften und die Technologie der Pulvermetallurgie. — Der zweite Teil befaßt sich mit den wissenschaftlichen Grundlagen der Pulvermetallurgie und gibt einen Überblick über das Wesen der physikalischen Eigenschaften gesinterter Körper im Vergleich mit denen geschmolzener Körper und über die wichtigsten Arbeitsgänge wie das Pressen, Sintern und Heißpressen. — Der dritte Teil behandelt die gesinterten Metalle und Legierungen, geordnet nach dem periodischen System, also die Metalle vom Kupfer bis zu den Platinmetallen. —

Der vierte, umfangreichste Teil geht näher auf die Sinterwerkstoffe der Technik ein, wie die hochschmelzenden Metalle und ihre Legierungen, Sinterhartmetalle, gesinterte Kontaktbaustoffe, poröse Sinterkörper für Lager, Filter usw., massive Lager, magnetische Sinterwerkstoffe, Diamantmetallegierungen und Zahnamalgame. Ein Ausblick über die weiteren Aussichten und neuen Anwendungsmöglichkeiten sowie die Grenzen der Pulvermetallurgie beschließt das Werk. Das vorliegende Standardwerk verdient das ernste Interesse aller an der Pulvermetallurgie interessierten Fachkreise und kann wärmstens empfohlen werden.

F. Peters (Hagen)

A. S. T. M.-Standards on rubber products (with related information). [A. S. T. M.-Normen für Kautschukprodukte (unter Berücksichtigung verwandter Gebiete)]. Bearbeitet vom A.S.T.M.-Committee D-11. XIII, 564 S. (Philadelphia 1949, American Society for Testing Materials). Preis $ 4.50.

Die in Fachkreisen wohlbekannte und geschätzte, jährlich erscheinende Zusammenstellung aller in USA., Kanada und z. T. Südamerika ausgearbeiteten Normen und Normvorschläge für die Prüfung von Kautschukprodukten aller Art sowie die Standardisierung einzelner Artikel enthält folgende Abschnitte: Verarbeitungsprüfungen, chemische Prüfungen von vulkanisiertem Kautschuk, physikalische Prüfungen von vulkanisiertem Kautschuk, Alterungs- und Bewetterungsprüfungen, Tieftemperaturprüfungen, Kautschuk für Automobile und Flugzeuge, Schläuche und Bänder, Klebebänder, Schutz an elektrischen Geräten, gummierte Stoffe, Isolation, Hart- und Zellgummi, Klebstoffe und Latex, Verpackung, nichtstarre Plastics, elektrische Prüfungen, Nomenklatur und Definitionen, Anhang.

Interessenten an einzelnen Abschnitten seien darauf hingewiesen, daß auch einzelne Bogen des Buches zu entsprechenden Preisen bezogen werden können.

H. Schmidt (Oberursel/T.)

Symposium on aging of rubbers. (Vorträge über die Alterung von Gummimischungen). Bericht über Frühjahrstreffen der A. S. T. M. am 2. März 1949 in Chicago. (Special Technical Pu-

blication No. 89). 72 S. (Philadelphia 1949, American Society for Testing Materials). Preis $ 1.75.

Die Veröffentlichung enthält sechs Vorträge: 1. Die Arten des Sauerstoffangriffs auf Kautschuk. 2. Sauerstoffabsorptionsmethoden — ihr Nutzen und ihre Grenzen beim Studium der Alterung. 3. Chemische Veränderungen in Elastomeren und Alterungsschutzmitteln während der Alterung. 4. Physikalische Betrachtungen über die Alterung von Gummimischungen. 5. Der Einfluß der Temperatur auf die Luftalterung von Kautschukvulkanisaten. 6. Der Einfluß von Licht und Ozon auf Kautschuk.

Die Vorträge verfolgten den Zweck, den neuesten Stand der Erforschung und Bekämpfung der Alterung festzulegen und die entsprechenden Methoden gleich geeignet und auch vergleichbar sowohl für die Untersuchung von Naturkautschuk, als auch für diejenige der modernen Elastomeren zu machen. H. Schmidt (Oberursel/T.)

Kunstlederhandbuch. Von W. M. Münzinger-Bobfingen/Wttbg. 2. umgearb. und erw. Aufl. 372 S. mit 43 Abb. (Berlin 1949, Verlag Wilhelm Pansegrau). Preis geb. DM 30,—.

Verf. gibt vom technologischen Standpunkt aus eine Übersicht über die industrielle Herstellung von Kunstleder. Infolge des enormen Aufschwunges dieses Gebietes seit dem Erscheinen der ersten Auflage war die Aufnahme von Neuentwicklungen sowie die Neufassung einiger Kapitel unumgänglich. Nach einer allgemeinen Einführung werden gemäß ihrer heute noch geltenden Wichtigkeit die Streichkunstleder ausführlich behandelt. Die auf Kautschuklatexbasis hergestellten Erzeugnisse sind in einem kurzen Abschnitt davon abgetrennt. Zwei weitere kleine Abschnitte behandeln die Lederfaserwerkstoffe und die Folienkunstleder, wobei die letzteren sowohl an Vielzahl als auch an wirtschaftlicher Bedeutung stark voranschreiten. — Der Verfasser bleibt im wesentlichen auf dem Boden der bereits eingeführten und gesicherten Verfahren und gibt eine Fülle von praktischen Hinweisen. Deshalb ist das Buch rückhaltlos dem Betriebsmann zu empfehlen, währenddem der Chemiker im Entwicklungslaboratorium nicht mit dem neuesten Stand der auf dem Markt angebotenen Kunststoffchemikalien vertraut gemacht wird.

W. Lauppe (Weinheim/Bergstr.)

Die Pektine und ihre Verwendung. (Technica Band 5). Von B. Hottenroth. 220 S. mit 35 Abb. (München 1951, R. Oldenburg). Preis kart. DM 11,—.

Das Buch gliedert sich in 9 Haupt- und 163 Unterabschnitte. Ein Literatur-, Autoren- und Sachverzeichnis beschließen es. — In der Einleitung führt Verfasserin den Leser in den komplizierten chemischen Aufbau der Pektine und deren Bildung in der Natur so ein, daß es auch ein chemisch wenig vorgebildeter Laie verstehen kann. Die angegebene Strukturformel des Pektins entspricht den Forschungsergebnissen von Schneider und Bock, wonach die Molekülkette aus Anhydro-Galakturonsäuregliedern aufgebaut sein soll. Die Ergebnisse von E. L. Hirst und J. K. Jones (1949), die 3 Bausteine, nämlich methylveresterte Pektinsäure, Galaktan und Araban bzw. andere Kohlenhydratbausteine angeben, wurden noch nicht berücksichtigt. Die kolloidchemischen Eigenschaften, die zur Ermittlung des Molekulargewichtes und der Konfiguration dienen, werden erörtert. Der Einfluß der Begleitstoffe, die Viskosität, physikalische Eigenschaften, Einfluß von Laugen und Säuren, p_H-Wert, Zuckereinfluß sind beim Gelierungsprozeß nicht zu vernachlässigende Größen. Je nach dem Methoxylgehalt unterscheidet man hoch- und niederveresterte Pektine. Selbst Pektine mit nur 3,5% Methoxyl bilden noch 65 proz. Zuckergele, wenn bei der Entesterung nicht die Molekülgröße herabgesetzt wird. Die Gewinnung der hoch- und niederveresterten Pektine aus verschiedensten Rohstoffen wird geschildert. Die technischen Methoden sind am Beispiel des Apfelpektins an Hand guter Abbildungen klar ersichtlich. Auch die Verfahren mit Kationenaustauschern sind berücksichtigt. Schonender ist die Entesterung durch enzymatischen Abbau. Aus Pektinen werden noch Pektinsäure und Pektate gewonnen. Die verschiedenen Methoden der analytischen Pektinbestimmung, die in- und ausländischen Methoden zur Prüfung der Gelierkraft sind ausführlich beschrieben. Zur Reinheitsprüfung und zur Verfolgung des Pektinabbaues wird die Viskositätsbestimmung herangezogen. Die Pektinase spaltet die Polygalakturonsäurekette in kleinere Bruchstücke, während die Pektase die Verseifung der Methylestergruppen herbeiführt. Je nach Herkunft sind die Enzyme wirkungsverschieden. Sehr wichtig für die Praxis sind die ausführlichen Abschnitte der Pektinverwendung mit eingehenden Rezeptangaben für Lebensmittel-, pharmazeutische und kosmetische Industrie. Die gesetzlichen Bestimmungen sind eingehend in besonderem Abschnitt aufgeführt. Die Ausstattung des Buches ist vorzüglich. Sowohl der einschlägigen Industrie als auch dem wissenschaftlich arbeitenden Chemiker kann das Buch bestens empfohlen werden. Wo nur kurze Hinweise sind, ist durch das umfangreiche Literaturverzeichnis die Möglichkeit gegeben, die Originalarbeiten einzusehen. Störend wird der Ausdruckswechsel zwischen Molekel und Molekül empfunden.

B. Roßmann (Wiesbaden)

Referate

II. Chemie und Mineralogie

a) Physikalische Chemie

Altenburg, K.-Dresden, **Ultraschallgeschwindigkeit und Molekülstruktur.** (Z. physik. Chem. **195**, 145, 1950). (19½ S.).

Es gelingt, eine von Schaafs empirisch gefundene Formel für die Ultraschallgeschwindigkeit in organischen Flüssigkeiten neu abzuleiten und zu deuten. Es ist möglich, in der abgeleiteten Gleichung für die Ultraschallgeschwindigkeit den Koeffizienten des Kraftgesetzes mit Hilfe der Oberflächenspannung zu substituieren und den Parachor einzuführen. Die von Parthasarathy empirisch gefundenen Regeln, nach denen die Ultraschallgeschwindigkeit mit der Molekülstruktur zusammenhängt, können mit der neu abgeleiteten und gedeuteten Gleichung verifiziert wer-

den. Die Übereinstimmung berechneter und beobachteter Geschwindigkeiten beträgt im Durchschnitt 3%.

H. Lang (Mannheim)

Alexander, K. F. und K. Wirtz-Göttingen, **Thermoosmose in wäßrigen Systemen.** (Z. physik. Chem. **195,** 165, 1950). (9½ S.).

Die Erscheinung, daß durch eine permeable Membran, deren beide Oberflächen auf verschiedenen Temperaturen gehalten werden, Flüssigkeit hindurch diffundiert, heißt Thermoosmose. Es wird die Thermoosmose von Wasser durch Zellophan, Cuprophan, Ultrafilter, Goldschlägerhaut und Platten aus gebranntem Ton untersucht und aus der Temperaturabhängigkeit des Effektes die Überführungswärme berechnet. Diese ist klein und ändert sich mit der Temperatur. Nur durch Membranen von gewässertem Zellophan und gewässertem Cuprophan fließt Wasser mit dem Temperaturgefälle, durch Goldschlägerhaut fließt Wasser gegen das Temperaturgefälle. Die Ergebnisse fügen sich nicht in die Theorie von Wirtz ein.

H. Lang (Mannheim)

Ebert, L. und H. Tschamler, **Ideale und beschränkt-ideale Mischungen.** (Mh. Chem. **80,** 473, 1949). (6½ S.).

Vom phänomenologischen Standpunkt werden ideale, flüssige Mischungen untersucht. Die experimentell als ideal erwiesenen flüssigen Systeme werden in 7 Hauptgruppen eingeteilt, in denen die Systeme nach der chemischen Ähnlichkeit der beiden Komponenten abgestuft sind. Die Hauptgruppen enthalten ideale und beschränkt ideale Systeme (definiert als in flüssigem Zustand im thermodynamischen Sinne ideal, im festen Zustand mit Mischungslücke). Es werden Regelmäßigkeiten angegeben, nach denen sich nichtthermodynamische Eigenschaften der beiden Komponenten (Molpolarisation, Oberflächenspannung und Viskosität) zusammensetzen.

H. Lang (Mannheim)

Ebert L. und H. Tschamler, **Über die Viskosität als Kriterium für ideale und beschränkt ideale Mischungen.** (Mh. Chem. **80,** 872, 1949). (2 S.).

Die Additivität der Viskosität zweier Komponenten einer Mischung bei gleichen reduzierten Temperaturen T/T_s (T_s Siedetemperatur in °K) wird nachgeprüft. Diese Beziehung ist für ideale Mischungen gut erfüllt, während für beschränkt-ideale Mischungen kein additives Verhalten gefunden wird.

H. Lang (Mannheim)

Wyllie, M. R. J. und H. M. Patnode, **Die Entwicklung von aus künstlichen Kationenaustauscher-Stoffen hergestellten Membranen unter besonderer Berücksichtigung der Bestimmung der Natrium-Ionen-Aktivität.** (J. Phys. and Coll. Chem. **54,** 204, 1950).

Zur Membranherstellung wurden die bekannten Kationenaustauscher-Kunstharze Amberlite IR-1 und IR-100, daneben aber auch Bentonite, Illit, Fullers Erde und Zeokarb, sowie als Bindemittel körniges Methyl-Polymethakrylat verwendet; die tonartigen Mineralien dienten dabei ebenfalls als Kation austauschendes Material. Bei der Verwendung von Polystyrol als Bindemittel konnten 50 bis 70% Amberlit zugesetzt werden; aber die mechanischen Eigenschaften dieser Membranen waren nicht so gut wie die der mit Polymethakrylat und 20—30% Amberlit hergestellten. Mit derartigen Membranen konnten in Kochsalzlösungen Potentialwerte erhalten werden, die die nach der Nernstschen Gleichung errechneten fast erreichten. Mit Amberlit hergestellte Membranen gestatteten hierbei die Verwendung von bis zu 4 n-Lösungen.

W. Wittelsbach (Karlsruhe)

Alexander, K. F.-Göttingen, **Über die Bestimmung von Soretkoeffizienten mit Hilfe permeabler Membranen.** (Z. physik. Chem. **195,** 175, 1950). (10½ S.).

Die Methode von Riehl, Soretkoeffizienten zu messen, besteht darin, zwischen dem kalten und heißen Teil der Lösung eine permeable Membran aufzuspannen. Es wird gezeigt, daß der Einfluß der Membran auf die Messung als Versuchsfehler in Erscheinung tritt. Die gemessenen „Soretkoeffizienten" nehmen mit wachsendem Porenradius der Membranen ab.

H. Lang (Mannheim)

Neihof, R. und K. Sollner, **Eine quantitative elektrochemische Theorie der elektrolytischen Permeabilität von Mosaikmembranen, die aus selektiv anionpermeablen und selektiv kationpermeablen Teilen bestehen, und ihre experimentelle Verwirklichung. I.** Ein Umriß dieser Theorie und quantitative Prüfung an Modellsystemen mit Hilfselektroden. (J. Phys. Coll. Chem. **54,** 157, 1950).

Eine / verdünnte Lösung / anionselektive Membran / konzentrierte Lösung / kationselektive Membran / bilden ein Ringsystem, einen „ganzelektrolytischen" Stromkreis. Die Kationen wandern von der konzentrierten Lösung durch die kationselektive Membran zur verdünnten Lösung, während eine äquivalente Zahl Anionen sich durch die anionpermeable Membran bewegt. Die Elektrolyte (KCl, LiCl u. K_2SO_4) bestanden aus Paaren von 0,1 n, 0,01 n, 0,05 n, 0,0015 n; 0,05 n, 0,005 n Lösungen; die verdünnte Lösung wird zwischen die beiden Membranen gebracht, die konzentrierte um die Zentralmembran und außerhalb der anderen. Unter der Voraussetzung, daß die elektromotorische Kraft des Systems, die Summe der Membranpotentiale und der auftretende Widerstand die Stromstärke bestimmen, und da Ionenwanderung und Stromfluß nur verschiedene Ausdrucksweisen des gleichen Prozesses sind, kann als Gesetzmäßigkeit aufgestellt werden, daß die Zahl an Äquivalenten des die Membranen durchdringenden Elektrolyten gleich der Anzahl Faraday sein muß, die in einer bestimmten Zeit durchfließen. Elektroden (z. B. Ag / AgCl) wurden zu beiden Seiten der konzentrierten Lösung plaziert. Elektrizitätsmenge und Zahl der durchgegangenen Äquivalente des Elektrolyten stimmten miteinander innerhalb von 2% überein.

W. Wittelsbach (Karlsruhe)

d) Organische Chemie

Wolff, J. P., **Azidimetrische Eigenschaften und Struktur der Schwermetallseifen.** (Oléagineux **5,** 20, 1950).

Die Schwermetallseifen, insbesondere das Kupferoleat, sind in ihren Lösungen in organischen Lösungsmitteln assoziiert. Der Assoziationsgrad hängt von der Natur des Lösungsmittels ab und

verringert sich offensichtlich sehr rasch bei Gegenwart von polaren Lösungsmitteln. So wurde festgestellt, daß in Chloroform, Benzin oder Dioxan, d. h. in Lösungsmitteln, die eine geringe Dielektrizitätskonstante besitzen und nicht polar sind, die Polymerisation der Schwermetallseifen nicht bei einer Dimerisation hält, sondern zu hohen Polymeren führt. Andererseits tritt in Lösungsmitteln wie Alkoholen eine Zersetzung ein; diese führt z. B. beim Äthanol, in dem Kupferoleat nur wenig löslich ist, zu einer Aufspaltung in Fettsäuren und Metallhydroxyde.

W. Wittelsbach (Karlsruhe)

IV. Grenzflächenforschung

a) Adsorption, Chromatographie

Keenan, A. G. und J. M. Holmes, **Adsorption von Stickstoff, Argon und Sauerstoff auf Kaliumchlorid bei 78—90° K.** (J. Phys. Coll. Chem. **53**, 1309, 1949).

Das zur Verwendung gelangende KCl hatte einen Oberflächeninhalt von 3 m^2/g; für die bei Temperaturen zwischen 78° und 90° K gemessene Adsorption von N_2, A und O_2 wurden die Abweichungen, die bei den niedrigen Temperaturen vom idealen Gasgesetz eintreten, direkt bei der Tieftemperatur gemessen (bei allen drei Gasen). Während die Oberflächeninhaltswerte, die aus den Stickstoffisothermen ermittelt wurden, ungefähr 25% kleiner waren, lagen die aus den Isothermen für Argon und Sauerstoff errechneten auf gleicher Höhe. Die c-Werte der Stickstoffkurven lagen zwischen 170 und 360; die für A und O_2 ermittelten bei 5. Die nach der Methode von Harkins und Jura festgestellten Werte ergaben bei der Aufzeichnung schwach gekrümmte Kurven für A und O_2, während bei N_2 sich gerade Linien ergaben.

W. Wittelsbach (Karlsruhe)

b) Oberflächeneigenschaften

Kiesskalt, S.-Hannover u. G. Matz-Leverkusen, **Zur Ermittlung der spezifischen Oberfläche von Kornverteilungen.** (VDI-Z. **93**, 58, 1951). (2½ S.).

Neben der Korngrößenverteilung von feinverteilten Stoffen, die im Rosin-Rammler-Bennett-Körnungsgesetz dargestellt werden können, interessiert deren Oberfläche. Für deren graphische Bestimmung wurden Oberflächentafeln errechnet. Die von Rammler angegebene Oberflächenformel wurde von den Verf. neu ausgewertet. Sie fanden eine einfache Beziehung für die idealisierte Oberfläche, die umso stärker von den Rammlerschen Werten abweichende Ergebnisse liefert, je feiner das Korn und je ungleichmäßiger das Gekörn ist. Aus der idealisierten Oberfläche läßt sich die wirkliche spezifische Oberfläche unter Berücksichtigung der Wichte des Stoffes und des mikroskopisch ermittelten Formfaktors nach Heywood berechnen.

F. Peters (Hagen)

Hil, T. L., **Über die Abhängigkeit der Oberflächenenergie und der Oberflächenspannung sphärischer Tropfen und Blasen vom Radius.** (J. Amer. Chem. Soc. **72**, 3923, 1950). (4 S.).

Wird ein Tropfen aus einer großen Flüssigkeitsmasse unter Zurücklassen einer gleich großen Blase herausgeschnitten, wächst die potentielle Energie um die Summe der Wechselwirkungsenergien zwischen sämtlichen Molekülen innerhalb des Tropfens einerseits und denjenigen der umgebenden Flüssigkeit andererseits. Der sich zu gleichen Teilen auf Tropfen und Blase verteilende Energiezuwachs wird gleich der gesamten inneren Oberflächenenergie von Blase und Tropfen gesetzt und berechnet, wobei die Flüssigkeit als inkompressibel angenommen wird. In ähnlicher Weise wird die Arbeit gegen die molekularen Attraktionskräfte bei einer infinitesimalen Vergrößerung einer Blase berechnet und hieraus die Oberflächenspannung ermittelt. Die sehr allgemeinen für jedes Potentialgesetz gültigen Ausdrücke werden sodann mit dem Ansatz $-a/r^6$ für die Wechselwirkungsenergie ausgewertet. Es ergibt sich eine sehr geringe Abnahme der spez. inneren Oberflächenenergie und der Oberflächenspannung mit kleiner werdendem Tropfen- bzw. Blasenradius r_0. Die Korrektur beträgt in beiden Fällen $-a\pi\varrho_0^2/(48\, r_0^2)$, worin ϱ_0 die Zahl der Moleküle pro Volumeneinheit der Flüssigkeit bedeutet. Für ein Argontröpfchen von 15 Å Radius macht das 0,14 dyn/cm aus.

K. Neumann (Gießen)

Posner, A. M. und A. E. Alexander, **Eine neue Technik zur Bestimmung dynamischer Oberflächenspannungen.** (Trans. Far. Soc. **45**, 651, 1949).

Adsorptions- und Desorptions-Vorgänge an Oberflächen verdienen unter Berücksichtigung des allgemeinen Problems der Diffusion Interesse für jede ausführlichere Analyse über Bildung und Zerfall von Schaum und Emulsionen. Da der Betrag der Adsorption normalerweise aus der Erniedrigung der Oberflächentension erhalten werden kann, ist das Problem demnach kein anderes als das der Bestimmung der dynamischen Oberflächentension. Die Technik zur Bestimmung derselben benützt die Änderungen des Oberflächenpotentials entsprechend der Adsorption von Molekülen auf einer frisch gebildeten Oberfläche. Es ist danach möglich, das Oberflächenpotential ΔV als eine Funktion des Alters der Oberfläche für jede Zeit, die größer als etwa 0,001 Sekunden ist, zu bestimmen. Die Werte von ΔV müssen dann in entsprechende Oberflächenspannungen und, noch wichtiger, in tatsächlich adsorbierte Mengen übertragen werden. Für die apparative Anordnung verdienen zwei Methoden besondere Aufmerksamkeit; der sog. Perspex-Kanal, der für Zeiten zwischen ca. 0,01 und 1 Sekunde geeignet ist, und eine Düse, die sich für Zeiten zwischen ca. 0,001 und 0,01 Sekunde als passend erwies. Methoden, um die gemessenen Oberflächenpotentiale in Oberflächentensionen und Konzentrationen umzuwandeln, werden diskutiert. Eine Anzahl typischer Resultate für wäßrige Lösungen von Isopropylalkohol und sekundärem Oktylalkohol werden graphisch aufgezeigt.

W. Wittelsbach (Karlsruhe)

Neunhoeffer, O.-Berlin, **Neue Erkenntnisse über den Mechanismus der Fixierung von Flotationsmitteln.** (Arch. Metallk. **3**, 360, 1949).

Bei der theoretischen Erläuterung der Flotation (Wirkungsmechanismus von Flotationsreagenzien, Benetzbarkeit und Stabilität von Schäumen und Sammlern, Dipolnatur und Eigenschaften der Grenzfläche Luft-Wasser bei Verwendung von Sammlern, die anion- und kationaktive Substanzen sein können) wird beim Aufbau der aus Flotationsmittelmolekülen gebildeten Grenzschicht zwischen 3 Vorgängen unterschieden, der Orientierung der

Sammlermoleküle, der Fixierung in der Grenzschicht und der Stabilisierung der Grenzschicht. Die Dipolnatur einer Grenzfläche führt zur Ausbildung eines elektrischen Feldes, das die Ursache dafür ist, daß Ionen, die eine dem in Frage stehenden Feldteil entgegengesetzte Ladung tragen, adsorbiert werden. Ein Teilchen, das sich auf diese Weise mit Ionen beladen hat, weist demnach eine elektrische Ladung auf. Durch den positiven Feldteil der nicht benetzbaren Grenzfläche bspw. eines Paraffintröpfchens werden also, ein entsprechendes Angebot vorausgesetzt, negative Ionen festgehalten; es lädt sich negativ auf. Bei einer benetzbaren Grenzfläche, die ebenfalls Dipolcharakter besitzt, ist der negative Feldteil nach außen gekehrt, wodurch es zur Adsorption von positiven Ionen kommen müßte. Tatsächlich liegen hier die Verhältnisse jedoch meist komplizierter, indem die zweiatomare Grenzschicht aus nicht vollständig ausgeglichenen Quadrupolen besteht; gegenüber diesen wird sich das Dipolfeld der Wassermoleküle immer so ausrichten, daß es nicht zu einer Abstoßung kommt, woraus sich in jedem Falle Benetzbarkeit ergeben muß. — Es wird näher auf die Wirkungsweise der als anionaktive Sammler verwendeten Fettsäure- und Xanthat-Ionen und insbesondere auf die chemische Fixierung durch kationaktive Reagenzien eingegangen; es sind hier vor allem die halogen-wasserstoffsauren Salze der primären Amine (Lauryl-, Stearyl-, Cetylamin) und die quarternären Ammoniumsalze (Trimethyl-Laurylammoniumbromid, Cetyl-Pyridiniumbromid), die zur Bildung von Komplex- und Doppelsalzen mit fast allen Schwermetallen befähigt sind, zu nennen.

W. Wittelsbach (Karlsruhe)

Teitelbaum, B. J., T. A. Gortalowa und S. G. Ganelina-Kasan, **Untersuchung der Oberflächenschicht flüssiger Systeme.** 1. Mitt.: Oberflächenspannung der binären flüssigen Systeme bei Oberflächenentmischung. (Kolloid. Shurnal **12,** Nr. 4, 294, 1950, russ.).

Die Bestimmungen der Oberflächenspannung σ der Gemische von Mesitylen-Methylalkohol bei 0—40° und Anilin-Zyklohexan bei 5—60° ergeben unterhalb einer für jede Lösung gegebenen Temperatur eine Abweichung der Polythermen vom geradlinigen Verlauf. Verantwortlich hierfür ist die Oberflächenentmischung, bedingt durch die begrenzte gegenseitige Löslichkeit der Komponenten in der Oberflächenschicht. Der Temperaturkoeffizient kann hierbei auch negativ werden. Bei eintretender Oberflächenentmischung erscheint auf den σ-Isothermen ein horizontaler Abschnitt. In einem bestimmten Temperatur- und Konzentrationsintervall führt die Oberflächenentmischung zur emulsoiden Oberflächenstruktur. Der obere kritische Punkt liegt im System Mesitylen-Methylalkohol mit 28° um 31° höher als in der Volumlösung. Im zweiten System beträgt die kritische Temperatur der Oberflächenlöslichkeit 40°. Im ersten System tritt der horizontale Isothermenabschnitt unterhalb 80% Alkohol auf. Bei 40 bis 60% Methylalkohol fließen die Isothermen unterhalb der Temperatur der Oberflächenentmischung ineinander. Die σ-Unabhängigkeit von der Konzentration im Lösungsvolumen in diesem Konzentrations- und Temperaturgebiet ist damit zu erklären, daß die Oberflächenlösung entmischt wird und an der Oberfläche nur die Lösung mit der geringeren freien Energie zurückbleibt. Der Verlauf der 30, 20 und 10%-Polythermen zeigt, daß die Entmischung hier noch nicht zur völligen Trennung der Phasen führt. Diese liegen vielleicht als genügend stabiles Oberflächenemulsoid vor, wodurch die besonderen Eigenschaften der Oberflächenschicht bedingt sind. Die gegenüber dem Volumen größere Abweichung der Oberflächenschicht von der Idealität ist dadurch bedingt, daß hier die Abschwächung der Polaritätsdifferenz durch die Methylgruppen des Alkohols fehlt. Die nach der flüssigen Phase orientierten OH-Gruppen des Alkohols sind hier von den Mesitylenmolekülen mit einer stark verschiedenen Polarität umgeben. Die Polythermen von Anilin-Zyklohexan verlieren bei 5—60% Zyklohexan die Geradlinigkeit. Der Temperaturkoeffizient nimmt ab und wird bei 10—20% negativ. Den infolge der Adsorption aus dem Volumen aufsteigenden unpolaren Zyklohexanmolekülen benachbart sind die polaren Teile der Anilinmoleküle, die mit der NH_2-Gruppe nach der flüssigen Phase orientiert sind. Die Differenz der Polarität ist in der Oberflächenschicht größer als im Volumen der Lösung. Die erhaltenen σ-Polythermen erinnern an die von Rehbinder und Taubman für wäßrige Systeme mit anomaler Oberflächenaktivität. Auch hier ist eine Oberflächenentmischung anzunehmen. Für die Systeme mit einem unteren kritischen Lösungspunkt wird eine Oberflächenentmischung mit unterer kritischer Temperatur vorausgesagt. Auch hier verläuft die Kurve unterhalb der ohne Entmischung, jedoch bei Temperaturerhöhung. Der Temperaturkoeffizient wird nicht negativ. Er ist größer als bei den einzelnen Flüssigkeiten. Dies wird an dem von Merzlin untersuchten System Kollidin-Wasser bestätigt. Mit 25° liegt der Entmischungspunkt um 50—60° oberhalb der Entmischung innerhalb der Lösung.

H. Lebtag (Berlin)

Woljak, L. D., **Messung der Oberflächenspannung bei hohen Drucken und Temperaturen nach der Zweikapillarenmethode.** (Kolloid. Shurnal **12,** 248, 1950, russ.).

Zur Vermeidung des von der Oberflächenkrümmung der Flüssigkeit im Rohr der Kapillare verursachten, nicht genau bestimmbaren Fehlers wird die Oberflächenspannung aus der Höhendifferenz des Meniskus in zwei in ein enges Glasrohr eingeschmolzenen Kapillaren ermittelt. Da die gleichzeitige gleiche Einstellung des Meniskus in beiden Kapillaren bei jeder Temperatur unmöglich ist, wird eine besondere Eichung der Kapillaren bis zu 0,05% Genauigkeit vorgenommen. Die Methode eignet sich besonders für die Untersuchungen bei hohen Drucken und hohen Temperaturen bis zur kritischen. Die bei 18—360° ermittelte Oberflächenspannung der eutektischen Mischung von Diphenyl und Diphenyloxyd verändert sich von 40,3 bis 8,18 erg/cm². Für den Äthylalkohol $D_4^{17} = 0{,}8077$ wird erstmalig die Oberflächenspannung im Bereich 18—249° bestimmt und die kritische Temperatur zu 249° ermittelt.

O. Lebtag (Berlin)

c) Oberflächenlösungen, Adsorptionsfilme

Demenew, N. W., N. N. Buinow und M. I. Miljutina, **Untersuchung der Struktur der auf der Oberfläche von wäßrigen Metallsalzlösungen mit gasförmigen Reduktionsmitteln erhaltenen**

Metallfilmen. 2. Mitt.: Struktur der Goldfilme. (Kolloid Shurnal **12,** Nr. 4, 252, 1950, russ.).

Zwecks Feststellung der Ursachen für die Inhomogenität der Filmstruktur und der Bedingungen für das Auftreten von regelmäßigen Aggregaten bei der Koagulation wird die submikroskopische Struktur von Goldfilmen untersucht, die bei 18—20° auf verdünnten wäßrigen $AuCl_3$-Lösungen durch Reduktion mit H_2 oder AsH_3 bei verschiedener Gasgeschwindigkeit erhalten werden. Ebenso wie bei Platin sind die Filme sehr porös, bestehen aus einzelnen Kristallen und Aggregaten, entstehen in einer gewissen Schichttiefe und besitzen räumliche Struktur. Die Aggregatformen besitzen eine sechseckige Projektion. Homogenität und Struktur der Filme richten sich hauptsächlich nach der Bildungsgeschwindigkeit. Bei großer Geschwindigkeit sind sie einheitlicher und besitzen verzweigte oder Dendritstruktur. Bei geringer Geschwindigkeit sind sie uneinheitlich in der Struktur und bestehen aus Kristallen und gleichachsigen Aggregationen sehr verschiedener Größe. Die Strukturbeeinflussung durch die Bildungsgeschwindigkeit der Filme beruht auf dem Verhältnis der Geschwindigkeiten von Kristallbildung und Aggregation. Ist die erste viel höher als die Aggregationsgeschwindigkeit, dann verläuft die Koagulation der zahlreich entstehenden Kristalle unter annähernd gleichen Bedingungen. Da die Fluktuation der Kristalldichte unbedeutend ist, sind die Aggregate von fast gleicher Größe und wenig verschieden von den großen Kristallen. Bei geringer Geschwindigkeit der Kristallbildung erfolgt die Koagulation in der Oberflächenschicht infolge der starken Dichtefluktuation der Kristallkonzentration ungleichmäßig. Die in den Zonen erhöhter Konzentration zuerst entstehenden Aggregate wirken als Koagulationszentren für die kleinen Teilchen. Bei rascher Bildung erinnert die Struktur der Filme an die der rasch vom Schmelzpunkt abgekühlten Metalle. Bei langsamer Filmbildung entstehen ebenso wie bei der langsamen Erstarrung der Metallschmelze in der Lösungsebene gleichachsige Aggregate. Die Beziehungen zwischen Struktur und Bildungsgeschwindigkeit der Filme bestätigen die frühere These der Verfasser, wonach die die Aggregation bedingenden Kräfte den Kristallisationskräften ähnlich sind. Die Erklärung für die Sechseckform der Aggregate liegt in der Form der Kristalle und ihrer Orientierung gegen die Oberfläche der Lösung.

Lebtag (Berlin)

d) Heterogene Katalyse

Wicke, E.-Göttingen, **Oxydische Kontakte und ihr Verhalten bei der Dehydrierung und Dehydratisierung.** (Z. Elektrochem. **53,** 279, 1949).

Die Chemoabsorption von H und H_2O an ZnO und γ-Al_2O_3 und die katalytische Zersetzung von Alkoholen an diesen Oxyden laufen an solchen Stellen der Kontaktoberfläche ab, an denen eine Molekelkonstellation möglich ist, die in ihrer geometrischen Struktur weitgehend den zu bildenden Reaktionsprodukten entspricht; dabei spielen Oberflächenverbindungen des Kontaktes als Partner des aktiven Übergangszustandes eine maßgebliche Rolle. Diese aktiven Zentren befinden sich beim ZnO auf normalen Kristallflächen, beim γ-Al_2O_3 an im Gitterbau gesetzmäßig verankerten Störstellen, nicht aber an thermischen oder durch Zufallsverteilung entstandenen Gitterfehlstellen. Die katalysierte Reaktion benutzt weniger die sich nur langsam einstellenden Endzustände der chemischen Adsorption an Reaktionspartnern bzw. -produkten, sondern verläuft vielmehr an schneller sich einstellenden Zwischenzuständen dieser chemischen Adsorption. Infolge der verhältnismäßig dichten Besetzung der Kontaktoberfläche mit Reaktionspartnern, -produkten bzw. katalytisch mitwirkenden Oberflächenverbindungen treten energetische (vorwiegend elektrostatische) Wechselwirkungen auf, die häufig eine lineare Abhängigkeit der Adsorptionswärmen und der Aktivierungsenergien von der Belegungsdichte verursachen.

W. Wittelsbach (Karlsruhe)

Schwab, G. M.-München, **Legierungskatalysatoren der Dehydrierung.** (Z. Elektrochem. **53,** 274, 1949).

In der für einfache katalytische Reaktionen gültigen Gleichung von Arrhenius: $\log k = B - q/RT$, worin k die temperaturabhängige Geschwindigkeitskonstante, B den Logarithmus des Frequenzfaktors und q die Aktivierungsenergie bedeutet, werden diese Größen experimentell am Beispiel der Dehydrierung von Ameisensäure ($HCOOH$ zu $CO_2 + H_2$) mit Legierungskatalysatoren ermittelt (Zeichnung und Beschreibung der Apparatur). Eine zusammenfassende Diskussion der schon früher erschienenen Arbeiten des Verfassers und seiner Mitarbeiter befaßt sich vor allem mit der durch Änderung der Elektronenkonzentration zu beeinflussenden Aktivierungsenergie der Legierungskatalysatoren (q vergrößert sich mit der α-Phase bei den sich verstärkenden Elektronenkonzentrationen gemäß Hume-Rothery), wobei zwischen homogenen Legierungen und heterogenen Legierungen und intermetallischen Phasen gewisse Unterschiede aufgezeigt werden. In den β- und ε-Phasen ist die Elektronenkonzentration niedriger, hingegen besteht in der γ-Phase ein scharfes Maximum. Nach einer Erläuterung des Verhaltens polarer und homöopolarer Legierungen wird auf die Tatsache hingewiesen, daß q und B in einem bestimmten Verhältnis zueinander stehen. Schließlich wird noch auf die interessante Tatsache hingewiesen, daß im gleichen Ausmaß wie q sich auch die mechanische Härte (Brinellhärte) erhöht.

W. Wittelsbach (Karlsruhe)

Fricke, R.-Stuttgart †, **Aktive Zustände (und katalytische Wirksamkeit) fester Oberflächen.** (Z. Elektrochem. **53,** 264, 1949).

Die gesamte Oberflächengröße, z. B. von Feinpulvern, und ihre für das betreffende katalytische System interessierenden, weil aktiven Anteile vermögen bis heute nur systematische Adsorptionsmessungen zu geben. Es gelang, am Beispiel von Adsorptionsversuchen mit reinstem Kaliumchlorid an reinsten Lanthanidenhydroxyden aus verdünnter Lösung gleichzeitig die van der Waalssche und eine aktivierte Adsorption festzulegen. Die van der Waalssche Adsorption folgte im allgemeinen der Langmuir-Isotherme. Für die chemische Adsorption dagegen ergab sich ein Ansteigen der Konstanten mit zunehmender Konzentration der Lösung, woraus auf das Vorliegen verschieden aktiver Aktivstellen nebeneinander geschlossen wurde. — Besonders gute selektive Katalysatoren liegen meist nicht in der aktivsten Form vor. Dabei kann allerdings die Selektivität auch durch partielle Vergiftung erzeugt werden. Das schon länger bekannte Nebeneinander von in verschiedener Weise selektiv-

katalytisch wirksamen Stellen an ein und demselben Kontakt (Beispiel: Dehydrierung und Dehydratisation von Methylalkohol am gleichen Oxyd) durch die Adlineationstheorie von Schwab und Pietsch in der Weise zu erklären, daß die Aktivstellen an einfachen Kanten und Ecken oder aber an Störstellen der Oberfläche lokalisiert sind, muß als zur Zeit noch weitgehend ungeklärt gelten. — Daß auch die Besonderheiten der Kristallstruktur sich nicht nur in die Oberfläche hinein fortsetzen, sondern auch für die Katalyse Bedeutung besitzen, wurde von Balandin gezeigt [Z. phys. Chem. **2B,** 289 (1929)]. W. Wittelsbach (Karlsruhe)

Eucken, A.†-Göttingen, **Die Hydrierung ungesättigter Kohlenwasserstoffe an Nickelkontakten.** (Z. Elektrochem. **53,** 285, 1949).

Das pulverförmige Kontaktmaterial wurde aus NiO bei 280° durch Reduktion hergestellt und hatte eine spezifische Oberfläche von 1,60 cm^2/g. Die Adsorption von H_2 wurde genauer durch Messung des Adsorptionsgleichgewichts zwischen 318 und 539° bei 0,0009 bis 0,25 Torr. Druck, der Adsorptionswärmen bei verschiedenen Bedekkungen der Oberfläche und der Adsorptionsgeschwindigkeit gemessen. Die Adsorptionsisobaren, die bei steigenden Temperaturen bestimmt wurden, zeigten zwei Maxima bei 200° und 270° K; das erste Maximum trat nur bei niedrigen Drukken auf und entspricht einer schwachen molekularen Adsorption, während das zweite einer atomaren Adsorption entspricht. Die offensichtliche Heterogenität der adsorbierenden Oberfläche wurde nicht durch Adsorptionszentren verschiedener Aktivität sondern durch die Tatsache verursacht, daß adsorbierte H-Atome die Oberflächenaktivität verringern, d. h. eine Art Vergiftung der Oberfläche herbeiführen. Dies verursacht auch eine Verringerung der Adsorptionswärme mit steigender Bedeckung. Die Adsorptionsgeschwindigkeit bei 273° K wurde durch die Dissoziation adsorbierter Moleküle in Atome gemäß der Gleichung: $d\Theta_H/dt = (1 - \Theta_H)\,0{,}85 \cdot 10^4\, p_{H_2}$ (Torr) $\exp[-(6600 + 9200\,\Theta_H)/RT]$: bestimmt; Θ_H ist die Konzentration der adsorbierten H-Atome.

W. Wittelsbach (Karlsruhe)

V. Spezielle kolloide Systeme

a) Sole und Gele

Van der Waarden, M.-Amsterdam, **Stabilisierung von Ruß-Dispersionen in Kohlenwasserstoffen.** (J. Coll. Sci. **5,** 317, 1950). (9 S.).

Rußdispersionen in Mineralölen können durch kleine Mengen aromatischer Kohlenwasserstoffe mit aliphatischen Seitenketten stabilisiert werden. Die Wirksamkeit steigt mit wachsender Länge der Seitenkette und mit steigender Zahl Seitenketten pro Molekül. Aliphatische Kohlenwasserstoffe sind unwirksam.

H. Corte (Mannheim)

Ebert, L.-Wien, **Zur Systematik von Isopolykomplexen.** (Mh. Chem. **81,** 61, 1950) (8 S.).

Unter der Paulischen Annahme, daß viele kolloide Systeme als Komplexe höherer Ordnung unter Beibehaltung aller wesentlichen chemischen und physikalisch-chemischen Eigenschaften des Isokomplexes aufzufassen sind, entwickelt Verf. ein Schema von Isopolykomplexen und erläutert es am Beispiel der möglichen Ionen der thioantimonigen Säuren. Das System stellt ein Koordinatenfeld dar mit der Horizontalen z = Ladung des betreffenden Ions (also gleich der Basizität der betreffenden H-Säure) und der Vertikalen n = Zahl der Atome des positiven Partners im betreffenden Komplex (also der Sb···-Ionen). Ausgangspunkt („Pol") des Systems ist der Punkt z = O, n = O, aus dem sich durch Vergrößerung von n von 1 bis ∞ über dem Punkt z = O die Reihe der ungeladenen (neutralen) Komplexe Sb_2S_3 bis $[Sb_2S_3]_{1-\infty}$ entwickelt. Ausgehend vom Pol zeigen sich weiterhin die auf einem „Polstrahl" liegenden Komplexe $[SbS_2]_{1-\infty}$ (Meta-Säure), $[Sb_4S_7]_{1-\infty}$ (Pyro-Säure), $[SbS_3]_{1-\infty}$ (Ortho-Säure) und die zwischen ihnen liegenden Komplexionen. Je näher die auf einem Polstrahl liegenden Komplexionen dem Vertikalstrahl über z = O kommen, desto ähnlicher wird in seiner Zusammensetzung, aber auch in seinem Aufbau das betreffende Komplexion dem neutralen Sulfid $[Sb_2S_3]_x$, an dessen Gerüst sich schließlich nur noch einzelne Ionenladungen an der Komplexoberfläche befinden. Derartige (geladene) Kolloide sind also gemäß der Paulischen Auffassung als Isopolykomplexe bestimmter Molgröße und spezifischer Ladung anzusehen. Über Einzelheiten des Systems und weiterer, aus ihm abzuleitender Tatsachen muß auf das Original verwiesen werden.

E. Gruner (Mettlach/Saar)

b) Typische Eigenschaften

Richardson, E. G.-Newcastle-upon-Tyne, **Bildungsweise und Fließverhalten von Emulsionen.** (J. Coll. Sci. **5,** 404, 1950).

Zur Herstellung von Emulsionen kommen hauptsächlich zwei Methoden in Betracht: 1. Einspritzen einer Flüssigkeit in eine andere. 2. Turbulente Durchmischung zweier Flüssigkeiten. — Die Kinetik der Emulsionsbildung nach 1. wird qualitativ beschrieben. Eine empirische Beziehung zwischen Ausflußgeschwindigkeit V, mittlerem Tropfendurchmesser d und kinem. Viskosität der Tropfenflüssigkeit ν sowie der Kontinuumsflüssigkeit ν_0 $(V \cdot d/100 \cdot \nu)^{1{,}25} = 100 \cdot \nu_0/\nu$ wird an Hand von Meßergebnissen abgeleitet. — Auf die Verhältnisse bei der turbulenten Durchmischung zweier Flüssigkeiten wird kurz eingegangen. Hohe Reynoldsche Zahlen führen zu homogenen Emulsionen. — Die Konzentrationsabhängigkeit von Benzol-Wasser sowie Wasser-Benzol-Emulsionen wird angegeben und diskutiert. An Hand einiger Meßergebnisse wird gezeigt, daß die Viskosität bei hohen Schubspannungen (η_∞) von der Größenverteilung der Tröpfchen abhängt.

Leugering (Kelheim/D.)

Mathot, V.-Brüssel, **Bemerkung über den Einfluß von Kettenverzweigungen auf die thermodynamischen Eigenschaften der Lösungen Hochpolymerer.** (J. Chim. Phys. **47,** 384, 1950). (2 S.).

Guggenheim definiert eine Größe q, die mit der Zahl der nächsten Nachbarn eines Moleküls in Zusammenhang steht. Es wird unter Zugrundelegung einfacher Verhältnisse die Zahl der Konfigurationen eines verzweigten Tetrameren und eines Monomeren berechnet und gezeigt, daß der Koeffizient q nicht von der Zahl der Kettenverzweigungen abhängt. Der Einfluß des Verzweigungsgrades auf die thermodynamischen Eigenschaften läßt sich also nicht durch die Größe q beschreiben, wie von anderer Seite angenommen wurde. H. Lang (Mannheim)

VI. Hochpolymere Stoffe

a) Holz, Zellulose (stoffkundlich)

Hermans, P. H. u. D. Vermaas-Utrecht, **Die Struktur und der Deformationsmechanismus in Zellulose-Gelen. I. Allgemeines Bild eines molekularen Netzwerks.** (Trans. Far. Soc. **42 B,** 155, 1946). (4 S.). **II. Anwendung der Theorie auf kurze Ketten.** (Trans. Far. Soc. **42 B,** 160, 1946). (5 S.).

I. Das Verhalten gequollener Zellulosegele gegenüber Deformation und darauffolgendem Trocknen entspricht im wesentlichen dem eines molekularen Netzwerks, das sich im primären Gel von dessen Volumen unabhängig zeigt und dessen Orientierung beim Trocknen im anisotropen Zustand praktisch konstant bleibt. Die experimentell ermittelten anisotropen Kurven bleiben, entgegen den Erwartungen nach der Theorie von Kuhn (J. Polymer. Sci. **1947**), nach der eine große Zahl von Ketten-Elementen zwischen den Verknüpfungspunkten anzunehmen ist, gerade ausgerichtet auch bei hohen Werten der Elongation (lineare Deformation). Es kann gezeigt werden, daß die Krümmung der Kurven sich in dem Maße verstärkt, wie sich die Länge der Kette verkürzt; eine Schätzung der absoluten Werte führt zu der sehr kleinen Zahl von 1—2 Kettenelementen in diesen Zellulose-Gelen. Der rapide Volumenabfall bei eindimensionalem Strecken ist überdies auch nicht mit langen Ketten in Einklang zu bringen.

II. Das Verhalten von Zellulose-Gelen kann in der Weise erklärt werden, daß das Gel ein Netzwerk von kurzen Kettenfragmenten ist. Die Zahl N von statistischen Kettenelementen zwischen sich folgenden Verknüpfungspunkten ist in Zellulosexanthat und ursprünglicher Zellulose kaum mehr als 1 und liegt bei wiedergequollener Zellulose bei 2.

Die entwickelte Theorie kann zunächst nur eine ganz allgemeine Aufklärung geben. So repräsentiert der Wert $N = 2$ in wiedergequollener Zellulose nur einen Durchschnittswert, bei dem die begrenzte Dicke der Kettenelemente vernachlässigt wird, und auch ungleichmäßige Verteilung der Streckkraft auf die Ketten nicht berücksichtigt ist. W. Wittelsbach (Karlsruhe)

Alleman, E. D., D. E. Penningtón und D. M. Ritter-Seattle, **Eine Diffusionsanalyse von gereinigter Ligninsulfosäure.** (J. Coll. Sci. **3,** 185, 1948). (10 S.).

Bariumligninsulfonat, das aus einem mittels Kationenaustauscher-Kunstharz entaschten, rohen ligninsulfosauren Ammonium durch Umsetzung hergestellt worden war, wurde durch steigende Mengen Azeton in 3 Fraktionen zerlegt. Die mittlere und die letzte Fraktion wurden ebenfalls durch Kationenaustausch entascht und in folgender Weise weiter zerlegt; es gelang über die Quinoliniumsalze nochmals 3 Fraktionen auf Grund ihrer vorzugsweisen Löslichkeit in Wasser, Quinolin und Äther zu erhalten. Der größere Teil ging in die Quinolinfraktion, die nunmehr der eigentlichen Diffusionsanalyse unterzogen wurde. Aus den hierbei gewonnenen Daten und den relativen Viskositäten konnten nun angenäherte Molgewichte errechnet werden. Das Sulfonat aus der letzten Azetonfraktion war fast einheitlich bzgl. des auf ca. 1500 ermittelten Molekulargewichts; das aus der mittleren Fraktion erhaltene Material zeigte weit auseinanderliegende Werte zwischen 1500 bis angenähert 20000.

W. Wittelsbach (Karlsruhe)

b) Uebrige Kohlenhydrate

Lipatow, S. M., B. A. Karzownik und M. S. Schulmann, **Untersuchungen auf dem Gebiet der Stärkestruktur. 2. Mitt.: Struktur der verschiedenen Modifikationen der Stärke.** (Kolloid. Shurnal **12,** Nr. 4, 286, 1950, russ.).

Durch mechanische Dispergierung der Stärke und Fraktionierung mit Butanol werden reine Amylose und Amylopektin erhalten. Das Makromolekül wird durch die Dispergierung nicht zerstört. Schon nach 6 Stunden geht die räumliche Kettenorientierung der Ausgangsstärke verloren. Die Stärke wird amorph und kann durch Erwärmen in die unlösliche Form zurückverwandelt werden, die erneut bei Dispergierung löslich wird. Die Viskosität der 1proz. Lösung bleibt mit 0,5 konstant. Die orientierte Form ist stabiler als die amorphe. Native, lösliche und dispergierte Stärke besitzen im breiten Frequenzintervall die gleiche Dielektrizitätskonstante. Dieselbe Dielektrizitätskonstante besitzt die Glukose. Im elektrischen Feld rotieren also nicht die gesamte Stärkekette sondern nur die voneinander unabhängigen OH-Gruppen. Die Lösungswärmen liegen für alle drei Stärkemodifikationen bei 10—70° nahe beieinander. Bei der nativen Stärke sinkt sie von 27,5 auf 17,0, bei der löslichen Stärke von 26,0 auf 17,0. In der 20 Stunden dispergierten Stärke ist die Lösungswärme mit 25,6 bei allen Temperaturen konstant. Durch 20 Stunden mechanischer Dispergierung kann auch lösliches Amylopektin erhalten werden, dessen Lösungswärme unabhängig von der Temperatur ist. Das Molekulargewicht der dispergierten Stärke ist gegenüber der nativen um das 2,5-fache gesenkt. Ihre gleichen Kupferzahlen zeigen die Unversehrtheit der Sauerstoffbrücken im Makromolekül der Stärke an. Die kleine Molekülachse a ist bei allen Stärkearten und den Dextrinen praktisch dieselbe, während die große Achse b bei der löslichen Stärke fast auf die Hälfte und bei den Dextrinen auf $^1/_9$ absinkt. Das Verhältnis b/a beträgt für native Stärke 47, lösliche 24, dispergierte 21 und Dextrin 6. Die Löslichkeit der Stärke hängt nur mit dem veränderten Aggregationsgrad ihrer Teilchen und mit der veränderten Lage der Makromoleküle in der festen Stärke zusammen.

Lebtag (Berlin)

c) Leim, Gelatine und natürliche Klebstoffe

Pouradier, J. und A. M. Venet, Labor. Kodak-Pathé, **Beitrag zum Studium der Struktur der Gelatinen. I. Dispersionszustand der Gelatinen in Lösung, Molekülmasse, Viskosität, Fraktionierung.** (J. Chim. Phys. **47,** 11, 1950). **II. Änderung der physikalischen und mechanischen Eigenschaften mit dem Molekulargewicht.** (J. Chim. Phys. **47,** 391, 1950). (7 S.).

I. Der Vergleich der Resultate, die bei wäßrigen Gelatinelösungen oberhalb der Schmelztemperatur des Gels erhalten werden, scheint zu beweisen, daß die Gelatine, zumindest in verdünnten Lösungen, molekular dispergiert ist. Es wird weiter gezeigt, daß die osmometrische Methode zur Molekulargewichtsbestimmung (J. Loeb, J. Gen. Physiol. **3,** 85 und 691 (1921); S. P. L. Sörensen, Proteins, New York (1925); G. S. Adair, Proc. Roy. Soc. London, **108 A,** 627 (1925); **109 A,** 292 (1925) und **126 A,** 16 (1929—1930)] auf Gelatine anwendbar ist. Molekulargewichtsbestimmungen nach diesen unter Zuhilfenahme des osmoti-

schen Drucks arbeitenden Methoden ergaben bei 38° C für wäßrige Lösungen Werte um 60800, für gepufferte Lösungen solche zwischen 64700—66600. Die so gemessenen Molekulargewichte können als Charakteristikum der Gelatinen gelten, da sie als unabhängig vom Lösungsmittel, z. B. dest. Wasser, Pufferlösung für den isoelektrischen p_H-Wert der Gelatine, kalte Harnstofflösung, Natriumsulfatlösung, Metakresol erkannt wurden. Die Untersuchung der Variationen, denen die Viskosität einer verdünnten Lösung der Gelatine bei Änderung der Konzentrationen unterliegt, erlaubt die wirkliche Viskosität der Gelatine festzusetzen. Mit dieser kann die Form des in Lösung befindlichen Gelatinemoleküls präzisiert werden. Wenn der p_H-Wert beim isoelektrischen Punkt lag, blieb die Viskosität der verdünnten Gelatinelösungen bei Temperaturen über 30° C konstant, d. h. die Gelatine muß molekular bei diesen Bedingungen dispergiert sein. Je weiter die Lösung nun vom isoelektrischen Punkt entfernt ist, umso mehr vergrößert sich das Gelatinemolekül. — Durch Fraktionierung der Gelatine (handelsübliche Qualtität) mittels Koacervation [H. G. Bungenberg de Jong und H. R. Kruyt, Kolloid-Z. **50,** 39 (1930) und „La Coacervation" (Paris 1936); A. Dobry, J. Chim. Phys. **35,** 387 (1938); J. Pouradier, „Thèse" (Paris 1948)] gelingt es, verhältnismäßig homogene Anteile aus der Gelatine abzutrennen, die Molekulargewichte zwischen 15000 und 250000 besitzen.

II. Bei dieser Arbeit wurden nur homogene Gelatinen verwendet, die, wie oben erläutert, durch Fraktionierung gewonnen worden waren; dadurch wurden störende Einflüsse durch Faktoren, wie Herkunft des Materials, Polymolekularität, ausgeschaltet. Die Viskosität solcher homogener Fraktionen steht in fester Beziehung zum Molekulargewicht nach der Gleichung [Huggins, Annals New York Acad. Sci. **43,** 1 (1942); J. Amer. Chem. Soc. **64,** 1712 (1942); Annals New York Acad. Sci. **44,** 431 (1943)]: $\mu = KM_v$, worin μ als thermodynamischer Koeffizient und M_v als viskosimetrisch ermitteltes Molekulargewicht zu gelten hat. Die Schmelztemperatur der Gelatinegele wächst mit dem Molekularwicht und strebt einem Höchstwert zu. Es konnte auch die Abweichung des Alkohol-Fällungsindex, d. h. der Menge Alkohol, die nötig ist, um in einer Gelatinelösung eine erste Trübung zu erzeugen, mit dem Molekulargewicht gesetzmäßig in Zusammenhang gebracht werden.

W. Wittelsbach (Karlsruhe)

d) Elastomere und Weichmacher

Dogadkin, B. und W. Gul-Moskau, **Untersuchung der Rolle der zwischenmolekularen Kräfte im Mechanismus der hochelastischen Deformation. 3. Mitt.: Einfluß der Quellung auf die mechanischen Eigenschaften von vulkanisiertem Kautschuk.** (Kolloid. Shurnal **12,** 184. 1950, russ.).

Das besonders konstruierte Elastometer gestattet die Aufnahme der Deformations- und Relaxationskurven bei hoher Temperatur und in verschiedenen Gasmedien sowie die Bestimmung der Ermüdungsfestigkeit bei wiederholten Deformationen. Die Kurven der Spannungsrelaxation bei 200% Deformation zeigen bei den Vulkanisaten von natürlichem und Chloroprenkautschuk bei der Quellung in Chloroform oder Benzol keine prinzipielle Abweichung von den Kurven der ungequollenen Produkte. Das aus der Flory-Gleichung ermittelte Molekulargewicht der Kettenglieder zwischen den Netzpunkten des räumlichen Vulkanisatnetzes steigt mit der Quellung an und nähert sich einem Grenzwert. Dies zeigt an, daß bei der Quellung die zwischenmolekularen Lokalbindungen abreißen. Die aus der Dogadkin-Bartenew-Resnikowski-Gleichung ermittelte Grenzzeit der Relaxation geht beim natürlichen Kautschuk in Benzol bei 24° bei der Quellung Q = 0,26 Mol/100 g Vulkanisat durch ein Minimum und nimmt bei 0,36 Mol erneut ab. In Chloroform geht sie bei 22,5° bei 0,4 Mol durch das Minimum und nimmt bei ihrem stärkeren Anstieg als in Benzol bei 0,13 Mol erneut ab. Die Relaxationszeit von Chloroprenkautschuk geht in Benzol durch ein Minimum. In Chloroform nimmt sie monoton ab. Dies erklärt sich daraus, daß hier die zwischenmolekulare Wechselwirkung intensiver als beim natürlichen Kautschuk und vorwiegend an den Chloratomen lokalisiert ist. Im unpolaren Benzol tritt zunächst eine Lockerung der Bindungen zwischen den Kohlenwasserstoffgruppen und dann eine geringere zwischen den C-haltigen Gruppen ein. Im polaren Chloroform tritt sofort eine Störung der Lokalbindungen zwischen den chlorhaltigen Gruppen ein. Temperaturerhöhung von 15 auf 30° verschiebt das Minimum der Relaxationszeit nach dem geringeren Quellungsgrad. Die Ermüdungsfestigkeit wird durch die Quellung in denselben Gebieten gesenkt oder erhöht wie die Relaxationszeit. Die Quellung führt zur starken Steigerung der Zerreißfestigkeit und zur merklichen Abnahme der relativen Dilatation der Vulkanisate. Die Veränderungen der kinetischen und Gleichgewichts-Charakteristiken der hochelastischen Deformation werden mit der Gegenwart der nach Charakter und Intensität verschiedenen molekularen Bindungen erklärt.

Lebtag (Berlin)

e) Polyplaste, künstliche Klebstoffe,

de Wilde, M. C. und G. Smets-Louvain, Belg., **Mischpolymerisation von Maleinsäureanhydrid mit verschiedenen monomeren Vinylverbindungen.** (J. Polymer Sci. **5,** 253, 1950). (5 S.).

Verfasser untersuchten die Mischpolymerisation von Maleinsäureanhydrid mit verschiedenen Monomeren in benzolischer Lösung bei 75° mit Benzoylperoxyd und bestimmten die relativen Reaktionsgeschwindigkeiten r_1 und r_2, und zwar für Isopropenylazetat: $r_1 = 0{,}032$, $r_2 = 0{,}002$; Vinylazetat: 0,055 bzw. 0,003; Vinylchlorid: 0,296 bzw. 0,008 Akrylsäuremethylester: 2,8 bzw. 0,02 und Methakrylsäuremethylester: 6,7 bzw. 0,02. Unter Berücksichtigung der e- und Q-Werte für Styrol ($e = -0{,}8$ und $Q = 1$) findet man für Maleinsäureanhydrid $Q = 0{,}18$ und $e = -2{,}65$ bei Mischpolymerisation mit monomeren Vinylverbindungen. Bei Mischpolymerisation mit Akrylsäuremethylester bzw. Methakrylsäuremethylester erhält man dagegen maximal die Werte 2,3 bzw. 1,8 für die Ladung der Doppelbindung. Bei der Mischpolymerisation mit Monomeren mit „elektronenreichen" Doppelbindungen ist die Selektivität besonders ausgeprägt. In diesem Falle besteht keine vollkommene Übereinstimmung mit dem Schema von Alfrey und Price.

Schäff (Frankfurt/M.)

f) Besondere Eigenschaften

Natta, G. und M. Baccaredda-Mailand. **Die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Ultraschallwellen in Stoffen mit niedrigem und hohem Molekulargewicht.** (Makromol. Chem. **4**, 134, 1949).

Ein Vergleich der nach Corry und Lagemann auf Grund der Bindungsgeschwindigkeiten berechneten Ultraschallgeschwindigkeit mit den nach Verf. auf Grund von Radikalgeschwindigkeiten berechneten Werten liefert für die letzteren die bessere Übereinstimmung mit den experimentellen Befunden. Der Einfluß von Verzweigungen macht sich bei der letzteren Rechnungsart bei niedrigmolekularen Verbindungen nur wenig bemerkbar, stark jedoch bei solchen mit hohem Molgewicht. Als Maß für Größe und Anzahl von Verzweigungen stellen Verf. den Formfaktor auf (das Verhältnis zwischen gemessener und berechneter Ultraschallgeschwindigkeit) und zeigen an zahlreichen Hochpolymeren, daß dieser Formfaktor geeignet zu sein scheint, strukturelle Unterschiede im Bau von Makromolekülen aufzuzeigen.

W. Trautvetter (Troisdorf)

Bueche, A. M.-Cornell Univ. Ithaka, **Dimensionen von geknäuelten hochpolymeren Molekülen aus Viskosität und Lichtstreuung.** (J. Amer. Chem. Soc. **71**, 1452, 1949).

Verfasser bestimmt an einer Reihe von Polystyrolfraktionen bei Konzentrationen zwischen 0—0,01 g/ccm Benzol die Lichtstreuung unter einem Streuwinkel von 45, 90 und 135° sowie die spezifische Viskosität Aus der korrigierten Gesamtstreuung unter 90°, der Unsymmetrie der Streuung bei 45 und 135° sowie aus den Viskositätsmessungen kommt Verfasser zu untereinander gut übereinstimmenden Größen für die Dimensionen der Moleküle, die auch mit denen anderer Autoren gut zusammenfallen. Aus seinen Messungen kann Verfasser schließen, daß die Winkel in den Hauptvalenzen des Moleküls nicht größer als 200° werden können, daß also keine freie Drehbarkeit besteht. Das Molekül hat im wesentlichen gestreckten Charakter, woraus auch die relativ hohen Viskositäten der Lösungen erklärlich sind.

K. Hoffmann (Frankfurt/M.-Höchst)

Wolarowitsch, M. P. und M. F. Nikitina, **Viskosität der Straßenbitumen.** (Kolloid. Shurnal **12**, 169, 1950, russ.).

Nach dem Verfahren der Verfasser wird die absolute Viskosität η von 13 Bitumenarten bei 0—150° im Rotations-Viskosimeter derart untersucht, daß 50—55 g Bitumen von 120—130° in den äußeren Zylinder gebracht und die Höhe des Untersuchungsmaterials an der Skaleneinteilung am Innenzylinder abgelesen wird. Die Verweilzeit vor der Bestimmung wird für jede Bitumenart experimentell ermittelt. Zwischen der Umdrehungszahl des Zylinders und der Belastung P besteht eine lineare Beziehung. Die η-Werte betragen 1—10^{10} Poise. Beim verdünnten Erdölbitumen und besonders beim paraffinhaltigen Produkt mit starker η-Änderung bei 0—20° ist η erhöht. Bitumen mit 100% Verschiedenheit in der Eindringtiefe unterscheiden sich in η um das 10—100-fache, bedingt durch ihre Zusammensetzung und Struktur. In den verdünnten Bitumen zeigt sich außerdem der Einfluß der Beimengungen. Charakter und gegenseitige Lage der η/Temperaturkurven richten sich nach der Bitumenart. Die Beziehungen zwischen Geschwindigkeitsgefälle und Schubspannung zeigen, daß bei hoher Temperatur die Bitumen sich wie wahre Flüssigkeiten verhalten und dem Gesetz des viskosen Fließens gehorchen. Die Kurven Umdrehungszahl des Zylinders in der Sekunde (N) — Belastung P sind gradlinig, während die bei tiefer Temperatur gekrümmt sind. Die Temperatur des Übergangs vom normalen zum anomalen η richtet sich nach der Bitumenart und liegt in der Nähe der Erweichungstemperatur. Eine Ausnahme bildet das verdünnte Erdölbitumen mit seiner Anomalie oberhalb des Tropfpunktes. Die Abweichung vom Gesetz des viskosen Fließens ergibt sich aus der Gegenwart der für viele kolloid-disperse Systeme eigentümlichen Strukturbildung. Im Gebiet der anomalen Viskosität können durch Zerstörung der Struktur durch den Koordinatenschnittpunkt gehende geradlinige $N = f(P)$-Kurven erhalten werden. Aus den Hystereseschleifen bei wechselnder großer und kleiner Belastung wird die statische Grenzschubspannung der Bitumen zu 10^3 — 10^5 dyn/cm² ermittelt. Die η-Werte auf dem aufsteigenden Kurvenast betragen das 1,5—3-fache des Wertes bei zerstörter Struktur. Die vollständige Zerstörung der Struktur wird häufig erst nach Aufnahme von 3 und mehr Hystereseschleifen erreicht. Die hohen Werte der statischen Grenzschubspannung und die thixotropen Veränderungen bei hoher Temperatur (60—80°) zeigen, daß die Strukturbildung in den Bitumen tiefer geht als in den Schmierölen und anderen Produkten des Erdöls, die zu den kolloid-dispersen Systemen gehören. Die thixotropen Veränderungen zeigen außerdem die Gegenwart einer supramizellaren Strukturbildung an.

Lebtag (Berlin)

VIII. Faden- und Folienforschung

a) Allgemeines

Hegetschweiler, R.-Zürich, **Über den Feinbau des Seidenfibroins.** (Makromol. Chem. **4**, 156, 1949).

Verf. kommt durch Untersuchungen der Doppelbrechung von Seidenfibroin zu dem Ergebnis, daß nach der Imbibitionsmethode keine Formdoppelbrechung nachweisbar ist. Es scheinen somit die Voraussetzungen zum Wienerschen Stäbchenmischkörper, nämlich die Existenz von vom Imbibitionsmittel erfüllbaren Hohlräumen, zu fehlen. Ursache scheint eine sehr dichte Packung der Kristallite zu sein. Elektronenmikroskopische Aufnahmen von zerkleinertem Fasermaterial unterstützen eine derartige Annahme, da sie auf einen wesentlich stärkeren Zusammenhalt der submikroskopischen Bausteine hinweisen als er beispielsweise bei der nativen Zellulosefaser besteht.

W. Trautvetter (Troisdorf)

Für die Schriftleitung verantwortlich: Für Originalarbeiten Prof. Dr. F. H. Müller, Marburg/Lahn und für Referate Prof. Dr. Lothar Hock, Marburg/Lahn
Anzeigenverwaltung: Dr. Karl Niedermeyer, Frankfurt a. M.-West, Georg-Speyer-Str. 76
Verlag von Dr. Dietrich Steinkopff, Darmstadt, Holzhofallee 35 — Lizenz Nr. US-W-2040
Satz und Druck bei W Carl Winter, Darmstadt

Praktikum der Kolloidchemie als Einführung in die Arbeitsmethoden

Von **Prof. Dr. Heinrich Thiele** (Kiel)

XII, 227 Seiten mit 112 Abb., 1950 – Preis brosch. DM 16,—, geb. DM 18,—

Hauptabschnitte des Buches: Darstellung — Dialyse — Ultrafiltration — Flockung — Sensibilisierung und Schutzwirkung — Peptisation — Auflösung — Emulsionen — Aerosole — Adsorption — Chromatographische Adsorption — Ionenaustausch — Färben und Gerben — Reaktionen an Grenzflächen — Optische Eigenschaften, Ultramikroskopie — Optische Anisotropie — Elektrisches Verhalten — Oberflächenspannung — Oberflächenfilme — Schäume — Flotation — Viskosität — Taktosole, Thixotropie, Rheopexie, Spinnbarkeit, Klebwirkung, Plastizität und Dilatanz — Quellung — Ionotropie — Gele und Gallerten — Reaktionen in Gallerten Koazervation und Synaerese — Trennung von Dispersoiden — Kolloidanalyse — Leitfähigkeitstitration und Elektrotitration — Mizellarstruktur — Anhang, Namens- und Sachregister

Das vorliegende Buch ist eine ausgezeichnete Anleitung für das Praktikum, das sich besonders für Studierende der Kolloidchemie eignet. Es bietet einen Querschnitt durch das gesamte Arbeitsgebiet der Kolloidchemie, von den bekannten klassischen Versuchen bis zu den modernsten Methoden für Wissenschaft und Technik.

Kautschuk und Gummi

Das Praktikum zeichnet sich durch klaren Aufbau aus, es vermag nicht allein dem Studierenden eine gute Stütze zu sein, vielmehr regt es, nicht zuletzt durch die vielen aufgeführten Literaturzitate, auch den Fortgeschrittenen zu selbständiger wissenschaftlicher Arbeit an.

Die Pharmazie

VERLAG DR. DIETRICH STEINKOPFF · DARMSTADT

Die Glaselektrode und ihre Anwendungen

Von **Dr. Ludwig Kratz** (Landshut)

XII, 377 Seiten mit 77 Abb. und 20 Tabellen (1950) — Preis brosch. DM 41,50 geb. DM 44,—

(Wissenschaftliche Forschungsberichte Band 59)

Hauptkapitel des Buches: Einführung — Grundlagen und Methoden der pH-Messung mit der Glaselektrode — Anwendungen der Glaselektrode zur pH-Bestimmung, pH-Titration und als Bezugselektrode bei pH-Untersuchungen

I have found this a fascinating book, full of much new information on the glass electrode, full of interesting comments regarding glass electrode papers in „der Amerikanischen Literatur" and regarding techniques followed „in angelsächsischen Ländern", full of details of German methods and attitudes and complete with an extensive and exhaustive bibliography. Kratz's book is a "must" for those glas electrode workers who wish to know the latest and best details of glass electrode methods and applications.

Journal of the American Oil Chemist's Society

Das ausgezeichnete Buch aus der Feder eines in den Jenaer Glaswerken an der Entwicklung der Glaselektrode maßgeblich beteiligten Fachmannes ist eine vorzügliche Einführung in alle Fragen und Anwendungsgebiete, die mit der Glaselektrode zusammenhängen.

Physikalische Blätter

VERLAG DR. DIETRICH STEINKOPFF · DARMSTADT

Kunstseide und Stapelfaser

Von Dr. **Arthur Zart** (Wuppertal)

(Technische Fortschrittsberichte Band 51)

VIII, 177 Seiten mit 35 Abbildungen, 1950, Brosch.: DM 17,50, Ganzl.: DM 19,50

.... dürfte dieser Fortschrittsbericht zu den Büchern gehören, die vom Augenblick ihres Erscheinens ab auf ihrem Fachgebiet unentbehrlicher Bestand werden und selbst den Praktiker der Nachbargebiete unbedingt zur Lektüre verlocken.

Chemie-Ingenieur-Technik

Dr. A. Zart berichtet in diesem Buch über die Fortschritte, welche auf dem Gebiet der Kunstseide und Stapelfaser im Verlauf der letzten 15 Jahre gemacht wurden. Seine reichen, jahrelangen Erfahrungen ermöglichten ihm, dem Leserkreis einen klaren, erschöpfenden Überblick über die schnelle Entwicklung und Rohstoffverwertung sowie der Faserherstellung und -verwertung mit ihren großen Erfolgen zu vermitteln. Für jeden Fachmann, der sich mit den Fragen der Kunstseiden- und Zellwollherstellung befaßt, bietet das Werk wertvolles Informationsmaterial.

Melliand Textilberichte

VERLAG VON DR. DIETRICH STEINKOPFF · DARMSTADT

Die organischen Fluorverbindungen in ihrer Bedeutung für die Technik

Von Prof. Dr. **Günther Schiemann**

Direktor des Instituts für Technische Chemie der Universität Istambul
a. o. Prof. an der T. H. Hannover

(Technische Fortschrittsberichte Band 52)

VIII, 221 Seiten mit 8 Abbildungen, 1951, Brosch.: DM 24,—, Ganzl.: DM 26,—

Der Verfasser, der jahrelang auf dem Gebiet der organischen Fluorverbindungen gearbeitet hat, gibt in diesem Buch einen Überblick über den heutigen Stand der Chemie und besonders der industriellen Chemie der organischen Fluorverbindungen, die unter den Halogenverbindungen in vielerlei Hinsicht eine Sonderstellung einnehmen. Die Kapitel über Herstellung und Verwendung der organischen Fluorverbindungen, deren Darstellung an erschwerende und ungewöhnliche präparative und apparative Hilfsmittel gebunden ist, sowie ein umfangreiches Patent- und Literaturverzeichnis machen das Buch für den Praktiker und Forscher auf diesem Gebiet gleich wertvoll.

VERLAG VON DR. DIETRICH STEINKOPFF · DARMSTADT